

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 4 日
Date of Application:

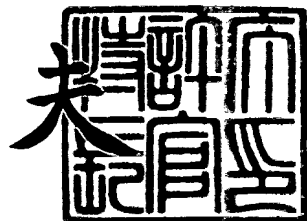
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 1 2 7 4 4
Application Number:
ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 1 2 7 4 4]

願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 6 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 3 6 4 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 31-3601
【提出日】 平成15年 9月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G11B 7/24
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 滝沢 裕雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗宇 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 092740
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも、2光子吸収可能な光を照射して潜像を形成する第1の工程と、その潜像を励起することにより重合を起こす第2の工程を有することを特徴とする2光子吸収重合方法。

【請求項 2】

請求項1にて、第2の工程の励起が光照射、熱印加のいずれかによることを特徴とする請求項1記載の2光子吸収重合方法。

【請求項 3】

少なくとも、2光子吸収により発色体潜像を生成する第1の工程と、その発色体潜像に光を照射して発色体の線形吸収に基づく重合を起こすことにより、屈折率差を形成して記録する第2の工程を有することを特徴とする2光子吸収光記録方法。

【請求項 4】

前記第2の工程において、その発色体潜像に光を照射して発色体の線形吸収に基づき発色体を自己増感増幅生成しつつ、かつ、重合を起こすことにより、屈折率差を形成して記録することを特徴とする請求3記載の2光子吸収光記録方法。

【請求項 5】

少なくとも、

- 1) 自身の線形吸収帯よりも長波長でかつ線形吸収のモル吸光係数が10以下の波長の光の照射により2光子吸収して励起状態を生成する2光子吸収化合物、
 - 2) 前記2光子吸収化合物の励起状態から、電子移動またはエネルギー移動することにより、元の状態から吸収が長波長化しかつ2光子吸収化合物の線形吸収のモル吸光係数が5000以下の波長域に吸収を有する発色体となることが出来る色素前駆体、
 - 3) 前記2光子吸収化合物の励起状態から電子移動またはエネルギー移動することにより、重合性化合物の重合を開始することが出来る重合開始剤、
 - 4) 重合性化合物、および
 - 5) バインダー、
- を有することを特徴とする2光子吸収光記録材料。

【請求項 6】

請求項5記載の2光子吸収光記録材料を用いて記録することを特徴とする請求項3または4記載の2光子吸収光記録方法。

【請求項 7】

第1の工程にて2光子吸収による潜像形成を行う光の波長と、第2の工程にてその潜像により重合を起こす光の波長が同じであることを特徴とする請求項6記載の2光子吸収光記録方法。

【請求項 8】

第1の工程にて2光子吸収による潜像形成を行う光の波長よりも、第2の工程にてその潜像により重合を起こす光の波長が短波長であり、かつ2光子吸収化合物線形吸収のモル吸光係数が5000以下の波長域であることを特徴とする請求項6記載の2光子吸収光記録方法。

【請求項 9】

前記請求項3、4、6、7または8に記載の第1の工程及び第2の工程による記録を行った後、該記録部に光を照射して、屈折率差による反射率の違いを検出することにより再生することを特徴とする光子吸収光記録再生方法。

【請求項 10】

前記重合性化合物とバインダーの屈折率が異なり、記録部と非記録部で重合性化合物及びその重合反応物とバインダーとの組成比の不均一化が起こることにより屈折率変調による2光子吸収光記録が可能であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の2光子吸収光記録方法。

【請求項 11】

重合性化合物が、アリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1つを含み、バインダーは重合性化合物より低屈折率であることを特徴とする、請求項5記載の2光子吸収光記録材料。

【請求項12】

請求項5の色素前駆体が、酸発色型色素前駆体または塩基発色型色素前駆体であることを特徴とする請求項5または11に記載の2光子吸収光記録材料。

【請求項13】

前記2光子吸収化合物がメチン色素またはフタロシアニン色素であることを特徴とする、請求項5、11または12記載の2光子吸収光記録材料。

【書類名】明細書**【発明の名称】** 2光子吸収重合方法、2光子吸収光記録材料及び2光子吸収光記録方法。**【技術分野】****【0001】**

本発明は、非線形光学効果を発現する材料に関し、特に非共鳴2光子吸収断面積が大きいことを用いて、非共鳴2光子吸収を利用して重合を起こす2光子吸収重合方法及びそのような重合が可能な2光子吸収重合材料、2光子吸収光記録方法及びそのような記録が可能な2光子吸収光記録材料に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

一般に、非線形光学効果とは、印加する光電場の2乗、3乗あるいはそれ以上に比例する非線形型な光学応答のことであり、印加する光電場の2乗に比例する2次の非線形光学効果としては、第二高調波発生（SHG）、光整流、フォトリフラクティブ効果、ポッケルス効果、パラメトリック増幅、パラメトリック発振、光和周波混合、光差周波混合などが知られている。また印加する光電場の3乗に比例する3次の非線形光学効果としては第三高調波発生（THG）、光カー効果、自己誘起屈折率変化、2光子吸収などが挙げられる。

【0003】

これらの非線形光学効果を示す非線形光学材料としてはこれまでに多数の無機材料が見い出されてきた。ところが無機物においては、所望の非線形光学特性や、素子製造のために必要な諸物性を最適化するためのいわゆる分子設計が困難であることから実用するのは非常に困難であった。一方、有機化合物は分子設計により所望の非線形光学特性の最適化が可能であるのみならず、その他の諸物性のコントロールも可能であるため、実用の可能性が高く、有望な非線形光学材料として注目を集めている。

【0004】

近年、有機化合物の非線形光学特性の中でも3次の非線形光学効果が注目されており、その中でも特に、非共鳴2光子吸収が注目を集めている。2光子吸収とは、化合物が2つの光子を同時に吸収して励起される現象であり、化合物の（線形）吸収帯が存在しないエネルギー領域で2光子の吸収が起こる場合を非共鳴2光子吸収という。なお、以下の記述において特に明記しなくても2光子吸収とは非共鳴2光子吸収を指す。

【0005】

ところで、非共鳴2光子吸収の効率は印加する光電場の2乗に比例する（2光子吸収の2乗特性）。このため、2次元平面にレーザーを照射した場合においては、レーザースポットの中心部の電界強度の高い位置のみで2光子の吸収が起こり、周辺部の電界強度の弱い部分では2光子の吸収は全く起こらない。一方、3次元空間においては、レーザー光をレンズで集光した焦点の電界強度の大きな領域でのみ2光子吸収が起こり、焦点から外れた領域では電界強度が弱いために2光子吸収が全く起こらない。印加された光電場の強度に比例してすべての位置で励起が起こる線形吸収に比べて、非共鳴2光子吸収では、この2乗特性に由来して空間内部の1点のみで励起が起こるため、空間分解能が著しく向上する。

【0006】

通常、非共鳴2光子吸収を誘起する場合には、化合物の（線形）吸収帯が存在する波長領域よりも長波でかつ吸収の存在しない、近赤外領域の短パルスレーザーを用いることが多い。いわゆる透明領域の近赤外光を用いるため、励起光が吸収や散乱を受けずに試料内部まで到達でき、非共鳴2光子吸収の2乗特性のために試料内部の1点を極めて高い空間分解能で励起できる。

【0007】

したがって、非共鳴2光子吸収により得た励起エネルギーを用いて重合を起こすことができれば、3次元空間の任意の場所に重合を起こせ、究極の高密度記録媒体と考えられる3次元光記録媒体や、微細3次元光造形材料等への応用も可能となる。

【0008】

非共鳴2光子吸収化合物を用いて2光子光重合を行い、光造形等へ応用した例は以下の文献に記載されている。B. H. Cumpston et al., Nature. 1999年、398巻、51頁[非特許文献1]、K. D. Belfield et al., J. Phys. Org. Chem., 2000年、13巻、837頁[非特許文献2]、C. Li et al., Chem. Phys. Lett., 2001年、340巻、444頁[非特許文献3]、K. D. Belfield et al., J. Am. Chem. Soc., 2000年、122巻、1217頁[非特許文献4]、S. Maruo et al., Opt. Lett., 1997年、22巻、132頁[非特許文献5]。

【0009】

しかし、これらの例では、以下の問題点がある。

- 1) 2光子吸収化合物の2光子吸収断面積が小さい
 - 2) 2光子吸収化合物を用いずに、2光子吸収断面積の極めて低い重合開始剤に直接2光子吸収させている
 - 3) 重合開始剤を用いていない
 - 4) 重合開始剤を用いていても、2光子吸収化合物とのマッチングが悪い
- 等、高効率な2光子吸収化合物及び適切な重合開始剤を用いていないため、重合の効率が悪く、重合により光造形等を行うためには強いレーザーを長時間照射しなければならず、実用上問題であった。

【0010】

また、これらの文献には光重合により光重合組成物の屈折率が重合部と非重合部で変調されるような工夫はされておらず、またそのような記載も一切ない。

【0011】

一方、従来から、レーザー光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体（光ディスク）が知られており、追記型CD（いわゆるCD-R）、追記型DVD（いわゆるDVD-R）などが実用化されている。

【0012】

例えば、DVD-Rの代表的な構造は、照射されるレーザー光のトラッキングのための案内溝（プレグループ）がCD-Rに比べて半分以下（ $0.74 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ）と狭く形成された透明な円盤状基板の上に、色素からなる記録層、そして通常は該記録層の上に光反射層、そして更に必要により保護層からなる。

【0013】

DVD-Rへの情報の記録は、可視レーザー光（通常は $630 \text{ nm} \sim 680 \text{ nm}$ の範囲）を照射し、記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的变化（例えば、ピットの生成）が生じてその光学的特性を変えることにより行われる。一方、情報の読み取り（再生）もまた記録用のレーザー光と同じ波長のレーザー光を照射することにより行われ、記録層の光学的特性が変化した部位（記録部分）と変化しない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより情報が再生される。この反射率の違いはいわゆる「屈折率の変調」に基づくものであり、記録部分と非記録部分の屈折率差が大きい程、光の反射率の比が大きい、すなわち再生のS/N比が大きくなり好ましい。

【0014】

最近、インターネット等のネットワークやハイビジョンTVが急速に普及している。また、HDTV（High Definition Television）の放映も間近にひかえて、民生用途においても50GB以上の画像情報を安価簡便に記録するための大容量記録媒体の要求が高まっている。

【0015】

さらにコンピュータバックアップ用途、放送バックアップ用途等、業務用途においては、1TB程度あるいはそれ以上の大容量の情報を高速かつ安価に記録できる光記録媒体が求められている。

【0016】

そのような中、DVD-Rのような従来の2次元光記録媒体は物理原理上、たとえ記録再生波長を短波長化したとしてもせいぜい25GB程度で、将来の要求に対応できる程の充分大きな記録容量が期待できるとは言えない状況である。

【0017】

そのような状況の中、究極の高密度、高容量記録媒体として、3次元光記録媒体が俄然注目されてきている。3次元光記録媒体は、3次元(膜厚)方向に何十、何百層もの記録を重ねることで、従来の2次元記録媒体の何十、何百倍もの超高密度、超高容量記録を達成しようとするものである。3次元光記録媒体を提供するためには、3次元(膜厚)方向の任意の場所にアクセスして書き込みできなければならないが、その手段として、2光子吸収材料を用いる方法とホログラフィ(干渉)を用いる方法とある。

【0018】

2光子吸収材料を用いる3次元光記録媒体では、上記で説明した物理原理に基づいて何十、何百倍にもわたっていわゆるビット記録が可能であって、より高密度記録が可能であり、まさに究極の高密度、高容量光記録媒体であると言える。

【0019】

2光子吸収材料を用いた3次元光記録媒体としては、記録再生に蛍光性物質を用いて蛍光で読み取る方法(レウ"イチ、ユージーン、ポリス他、特表2001-524245号[特許文献1]、パベル、ユージェン他、特表2000-512061号[特許文献2])、フォトクロミック化合物を用いて吸収または蛍光で読み取る方法(コロティーフ、ニコライ・アイ他、特表2001-522119号[特許文献3]、アルセノフ、ウ"ラディミール他、特表2001-508221号[特許文献4])等が提案されているが、いずれも具体的な2光子吸収材料の提示はなく、また抽象的に提示されている2光子吸収化合物の例も2光子吸収効率の極めて小さい2光子吸収化合物を用いており、さらに、非破壊読み出し、記録の長期保存性、再生のS/N比等に問題があり、光記録媒体として実用性のある方式であるとは言えない。

【0020】

特に非破壊読み出し、記録の長期保存性等の点では、不可逆材料を用いて反射率(屈折率)の変化で再生するのが好ましいが、このような機能を有する2光子吸収材料を具体的に開示している例はなかった。

【0021】

また、河田聡、川田善正、特開平6-28672号、河田聡、川田善正他、特開平6-118306号には、屈折率変調により3次元的に記録する記録装置、及び再生装置、読み出し方法等が開示されているが、2光子吸収重合性組成物を用いた方法についての具体的な記載はない。

【非特許文献1】B. H. Cumpston et al., Nature, 1999年, 398巻, 51頁

【非特許文献2】K. D. Belfield et al., J. Phys. Org. Chem., 2000年, 13巻, 837頁

【非特許文献3】C. Li et al., Chem. Phys. Lett., 2001年, 340巻, 444頁

【非特許文献4】K. D. Belfield et al., J. Am. Chem. Soc., 2000年, 122巻, 1217頁

【非特許文献5】S. Maruo et al., Opt. Lett., 1997年, 22巻, 132頁

【特許文献1】レウ"イチ、ユージーン、ポリス他、特表2001-524245号

【特許文献2】特表2000-512061号

【特許文献3】特表2001-522119号

【特許文献4】特表2001-508221号

【特許文献5】特開平6-28672号

【特許文献6】特開平6-118306号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

上に述べたように、非共鳴2光子吸収により得た励起エネルギーを用いて反応を起こし、その結果レーザー焦点部と非焦点部で屈折率を変調することができれば、3次元空間の任意の場所に極めて高い空間分解能で屈折率変調による光の反射率変調を起こすことができ、究極の高密度記録媒体と考えられる3次元光記録媒体への応用が可能となる。さらに、非破壊読み出しが可能で、かつ不可逆材料であるため良好な保存性も期待でき実用的である。

【0023】

しかし、現時点で利用可能な2光子吸収化合物では、2光子吸収能が低いため、光源としては非常に高出力のレーザーが必要で、かつ記録時間も長くなる。特に3次元光記録媒体に使用するためには、速い書き込み速度達成のために、高感度にて2光子吸収による屈折率変調を行うことができる2光子吸収3次元光記録材料の構築が必須である。そのためには、高効率に2光子を吸収し励起状態を生成することができる2光子吸収化合物と、2光子吸収による記録は潜像形成のみに留め、その潜像を利用して光の線形吸収または熱にて重合を起こし記録する方法が有力であるが、そのような材料は今まで全く開示されておらず、そのような材料の構築が望まれていた。

【0024】

本発明の目的は、2光子吸収可能な光を照射して重合を起こす2光子吸収重合方法及びそのような重合が可能な2光子吸収重合材料を提供することであり、そして特に、屈折率差を形成して記録する2光子吸収光記録方法及びそのような記録が可能な2光子吸収光記録材料を提供することである。さらに、それらを用いた2光子吸収3次元光記録媒体、光学材料、3次元光造形材料等を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0025】

発明者らの鋭意検討の結果、本発明の上記目的は、下記的手段により達成された。

(1) 少なくとも、2光子吸収可能な光を照射して潜像を形成する第1の工程と、その潜像を励起することにより重合を起こす第2の工程を有することを特徴とする2光子吸収重合方法。

(2) (1)にて、第2の工程の励起が光照射、熱印加のいずれかによることを特徴とする(1)記載の2光子吸収重合方法。

(3) (2)にて、第2の工程が光照射であることを特徴とする(2)記載の2光子吸収重合方法。

(4) 少なくとも、2光子吸収により発色体潜像を生成する第1の工程と、その発色体潜像に光を照射して発色体の線形吸収に基づく重合を起こすことにより、屈折率差を形成して記録する第2の工程を有することを特徴とする2光子吸収光記録方法。

(5) 前記第2の工程において、その発色体潜像に光を照射して発色体の線形吸収に基づき発色体を自己増感増幅生成しつつ、かつ、重合を起こすことにより、屈折率差を形成して記録することを特徴とする(4)記載の2光子吸収光記録方法。

(6) 2光子光記録が乾式工程にて行われることを特徴とする(4)または(5)記載の2光子吸収光記録方法。

(7) 2光子吸収光記録がライトワンス方式、つまり書き換えできない方式であることを特徴とする(4)～(6)のいずれかに記載の2光子吸収光記録方法。

(8) 少なくとも、

1) 自身の線形吸収帯よりも長波長でかつ線形吸収のモル吸光係数が10以下の波長の光の照射により2光子吸収して励起状態を生成する2光子吸収化合物、

2) 前記2光子吸収化合物の励起状態から、電子移動またはエネルギー移動することによ

り、元の状態から吸収が長波長化しかつ 2 光子吸収化合物の線形吸収のモル吸光係数が 5000 以下の波長域に吸収を有する発色体となることができる色素前駆体、

3) 前記 2 光子吸収化合物の励起状態から電子移動またはエネルギー移動することにより、重合性化合物の重合を開始することができる重合開始剤、

4) 重合性化合物、および

5) バインダー、

を有することを特徴とする 2 光子吸収光記録材料及び 2 光子吸収重合材料。

(9) (8) 記載の 2 光子吸収光記録材料及び 2 光子吸収重合材料を用いることを特徴とする 2 光子吸収光記録方法及び 2 光子吸収重合方法。

(10) 第 2 の工程にて照射する光が、2 光子吸収化合物の線形吸収のモル吸光係数が 5000 以下である領域の波長の光であることを特徴とする (4) ~ (7)、(9) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録方法。

(11) (10) にて、第 2 の工程にて照射する光が、2 光子吸収化合物の線形吸収のモル吸光係数が 1000 以下である領域の波長の光であることを特徴とする (10) 記載の 2 光子吸収光記録方法。

(12) (10) にて、第 2 の工程にて照射する光が、2 光子吸収化合物の線形吸収のモル吸光係数が 500 以下である領域の波長の光であることを特徴とする (10) または (11) 記載の 2 光子吸収光記録方法。

(13) 第 2 の工程にて照射する光が、発色体のモル吸光係数が 5000 以上である領域の波長の光であることを特徴とする (4) ~ (7)、(9) ~ (12) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録方法。

(14) 第 1 の工程にて 2 光子吸収による潜像形成を行う光の波長と、第 2 の工程にてその潜像により重合を起こす光の波長が同じであることを特徴とする (4) ~ (7)、(9) ~ (13) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録方法。

(15) 第 1 の工程にて 2 光子吸収による潜像形成を行う光の波長よりも、第 2 の工程にてその潜像により重合を起こす光の波長が短波長であり、かつ 2 光子吸収化合物線形 (1 光子) 吸収のモル吸光係数が 5000 以下の波長域であることを特徴とする (4) ~ (7)、(9)、(10) ~ (14) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録方法。

(16) 前記 (4) ~ (7)、(9) ~ (15) のいずれかに記載の第 1 の工程及び第 2 の工程による記録を行った後、該記録部に光を照射して、屈折率差による反射率の違いを検出することにより再生することを特徴とする光子吸収光記録再生方法。

(17) (16) にて、第 1 の工程にて 2 光子吸収による記録を行う際に照射する光の波長と、再生時に反射率の違いを検出するために照射する光の波長が同じであることを特徴とする (16) 記載の 2 光子吸収光記録再生方法。

(18) 前記重合性化合物とバインダーの屈折率が異なり、記録部と非記録部で重合性化合物及びその重合反応物とバインダーとの組成比の不均一化が起こることにより屈折率変調による 2 光子吸収光記録が可能であることを特徴とする (4) ~ (7)、(9)、(10) ~ (15) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録方法。

(19) 形成される屈折率変調量が 0.001 以上であることを特徴とする (18) 記載の 2 光子吸収光記録方法。

(20) 第 1 の工程、第 2 の工程、またはその後の光照射、熱印加、またはその両方による定着工程のいずれかにより 2 光子吸収化合物を分解して定着することを特徴とする (4) ~ (7)、(9)、(10) ~ (15)、(18)、(19) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録方法。

(21) (20) にて、第 1 の工程、第 2 の工程、またはその後の光照射、熱印加、またはその両方による定着工程のいずれかにより 2 光子吸収化合物を、第 2 の工程、またはその後の光照射、熱印加、またはその両方による定着工程のいずれかにより発色体を分解して定着することを特徴とする (20) 記載の 2 光子吸収光記録方法。

(22) バインダーは重合性化合物よりも屈折率が低いことを特徴とする (4) ~ (7)、(9)、(10) ~ (15)、(18) ~ (21) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記

録方法及び(8)記載の2光子吸収光記録材料。

(23) 重合性化合物が、少なくとも1個のアリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または硫黄原子を含み、バインダーは重合性化合物より低屈折率であることを特徴とする、(8)または(22)記載の2光子吸収光記録材料。

(24) 重合性化合物の少なくとも1個が沸点100℃以上の液体であることを特徴とする、(8)、(22)または(23)記載の2光子吸収光記録材料。

(25) 重合開始剤が少なくとも1種のラジカルを発生剤を含み、重合性化合物が少なくとも1種のラジカルにより重合するラジカル重合性化合物を含むことを特徴とする(8)、(22)、(23)または(24)記載の2光子吸収光記録材料。

(26) (25)にて、少なくとも1種のラジカルを発生するラジカル発生剤がケトン、有機過酸化物、ビスイミダゾール、トリハロメチル置換トリアジン、ジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホニウム塩、トリフェニルアルキルホウ酸塩、ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体、スルホニウム有機ホウ素錯体、カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体、アニオン性色素オニウム塩錯体、金属アレーン錯体、のいずれかであることを特徴とする、(25)記載の2光子吸収光記録材料。

(27) 重合開始剤が少なくとも1種の酸発生剤を含み、重合性化合物が少なくとも1種の酸により重合するカチオン重合性化合物を含むことを特徴とする(8)、(22)、(23)または(24)記載の2光子吸収光記録材料。

(28) (27)にて、少なくとも1種の酸を発生する酸発生剤が、トリハロメチル置換トリアジン、ジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホニウム塩、金属アレーン錯体、スルホン酸エステルのいずれかであることを特徴とする(27)記載の2光子吸収光記録材料。

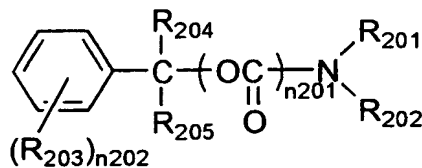
(29) 重合開始剤が少なくとも1種の塩基発生剤を含み、重合性化合物が少なくとも1種の塩基により重合するアニオン重合性化合物を含むことを特徴とする(8)、(22)、(23)または(24)記載の2光子吸収光記録材料。

(30) (29)にて、少なくとも1種の塩基発生剤が下記一般式(31-1)～(31-4)で表されることを特徴とする(29)記載の2光子吸収光記録材料。

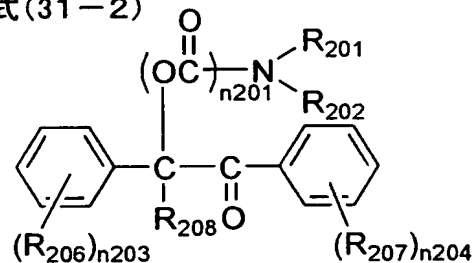
【0026】

【化1】

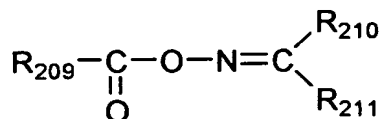
一般式(31-1)



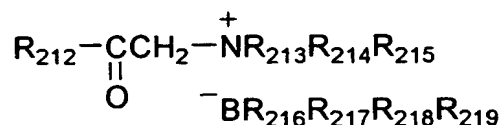
一般式(31-2)



一般式(31-3)



一般式(31-4)



一般式(31-1)～(31-4)中、R201、R202、R213、R214、R215はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基のいずれかを表し、R201、R202は互いに連結して環を形成しても良く、R213、R214、R215は互いに連結して環を形成しても良い。R203、R206、R207、R209はそれぞれ独立に置換基を表し、R204、R205、R208、R210、R211はそれぞれ独立に水素原子

または置換基を表し、 R_{210} 、 R_{211} は互いに連結して環を形成しても良い。 R_{216} 、 R_{217} 、 R_{218} 、 R_{219} はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表し、 R_{212} はアリール基またはヘテロ環基を表す。 n_{201} は0または1の整数を表し、 $n_{202} \sim n_{204}$ はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。

(31) 一般式(31-1)、(31-2)にて、 n_{201} が1であることを特徴とする(30)記載の2光子吸収光記録材料。

(32) 一般式(31-1)にて、 R_{203} が2位または2, 6位に置換したニトロ基、あるいは3, 5位に置換したアルコキシ基のいずれかであることを特徴とする(30)または(31)記載の2光子吸収光記録材料。

(33) 一般式(31-2)にて、 R_{206} が3, 5位に置換したアルコキシ基であることを特徴とする(30)または(31)記載の2光子吸収光記録材料。

(34) 色素前駆体が、酸発色型色素前駆体であり、好ましくはさらに酸発生剤を含むことを特徴とする(8)、(22)～(33)のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料。

(35) (34)にて、酸発生剤がジアリールヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、金属アレーン錯体、トリハロメチル置換トリアジンまたはスルホン酸エステルであることを特徴とする(34)記載の2光子吸収光記録材料。

(36) 酸発生剤がジアリールヨードニウム塩、スルホニウム塩、またはスルホン酸エステルであることを特徴とする(34)または(35)記載の2光子吸収光記録材料。

(37) 酸発色型色素前駆体から生成する発色体がキサンテン色素、フルオラン色素またはトリフェニルメタン色素であることを特徴とする(34)～(36)のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料。

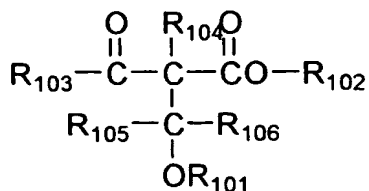
(38) さらに酸増殖剤を含むことを特徴とする(34)～(37)のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料。

(39) (38)にて、酸増殖剤が下記一般式(34-1)～(34-6)で表される化合物であることを特徴とする(37)記載の2光子吸収光記録材料。

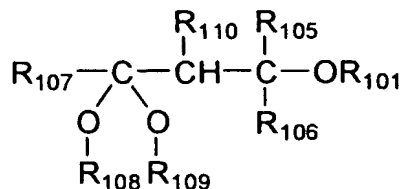
【0027】

【化2】

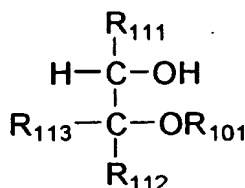
一般式(34-1)



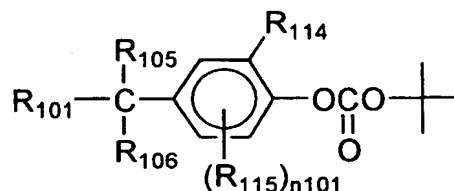
一般式(34-2)



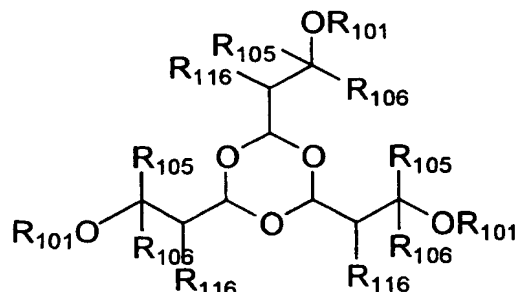
一般式(34-3)



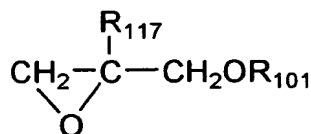
一般式(34-4)



一般式(34-5)



一般式(34-6)



一般式(34-1)～(34-6)中、R₁₀₁はR₁₀₁OHがpK_a5以下の酸となる基を表す。R₁₀₂は2-アルキル-2-プロピル基、2-アリール-2-プロピル基、シクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、ビス(p-アルコキシフェニル)メチル基のいずれかを表す。R₁₀₃、R₁₀₄、R₁₁₅、R₁₁₇はそれぞれ独立に置換基を表し、R₁₀₅、R₁₀₆、R₁₀₇、R₁₁₀、R₁₁₃、R₁₁₆はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。R₁₁₈、R₁₁₉はそれぞれ独立にアルキル基を表し、互いに連結して環を形成しても良い。R₁₁₁、R₁₁₂は互いに連結して環を形成するアルキル基を表し、R₁₁₄は水素原子またはニトロ基を表す。n₁₀₁は0～3の整数を表す。

(40) 一般式(34-1)~(34-6)にて、 R_{101} は $R_{101}OH$ がスルホン酸、電子求引性基置換カルボン酸のいずれかである基であることを特徴とする(39)記載の2光子吸収光記録材料。

(41) 色素前駆体が、塩基発色型色素前駆体であり、好ましくはさらに塩基発生剤を含むことを特徴とする(8)、(22)～(33)のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料。

(42) (41)にて、塩基発生剤が前期一般式(31-1)~(31-4)で表されることを特徴とする(41)記載の2光子吸収光記録材料。

(43) 塩基発色型色素前駆体が解離型アゾ色素、解離型アゾメチン色素、解離型オキソノール色素、解離型キサントゲン色素、解離型フルオラン色素、解離型トリフェニルメタン型色素の非解離体であることを特徴とする(41)または(42)記載の2光子吸収光記録材料。

(44) さらに塩基増殖剤を含むことを特徴とする (41) ~ (43) のいずれかに記載

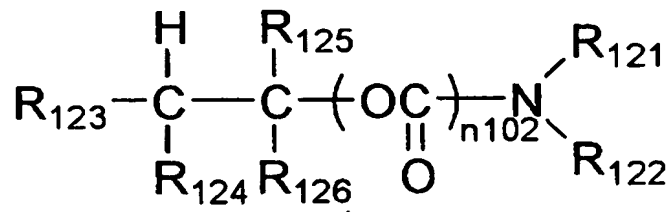
の 2 光子吸収光記録材料。

(45) (44) にて、塩基増殖剤が下記一般式 (35) で表されることを特徴とする (44) 記載の 2 光子吸収光記録材料。

【0028】

【化3】

一般式(35)



一般式 (35) 中、 R_{121} 、 R_{122} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基のいずれかを表し、 R_{121} 、 R_{122} は互いに連結して環を形成しても良く、 R_{123} 、 R_{124} はそれぞれ独立に置換基を表し、 R_{123} 、 R_{124} は互いに連結して環を形成しても良く、 R_{125} 、 R_{126} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 $n102$ は 0 または 1 の整数を表す。

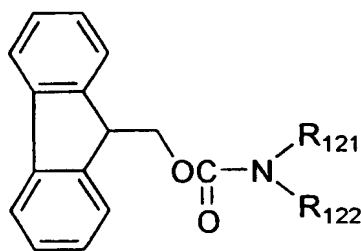
(46) 一般式 (35) にて、 $n102$ が 1 であることを特徴とする (45) 記載の 2 光子吸収光記録材料。

(47) 一般式 (35) の塩基増殖剤が一般式 (36-1) または (36-2) で表されることを特徴とする (45) または (46) 記載の 2 光子吸収光記録材料。

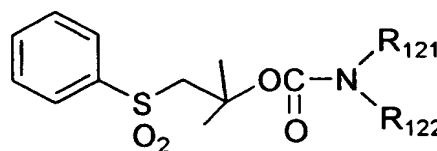
【0029】

【化4】

一般式(36-1)



一般式(36-2)



一般式 (36-1)、(36-2) 中、 R_{121} 、 R_{122} は一般式 (35) と同義である。

(48) 色素前駆体が、下記一般式 (32) にて表される色素前駆体であることを特徴とする (8)、(22) ~ (33) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録材料。

【0030】

【化5】

一般式(32)

A1—PD

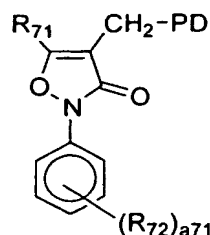
一般式 (32) 中、A1 と PD は共有結合しており、A1 は 2 光子吸収化合物または発色体励起状態との電子移動またはエネルギー移動により PD との共有結合を切断する機能を有する有機化合物部位であり、PD は A1 と共有結合している際と A1 との共有結合が切断されて放出された際に発色体となる特徴を有する有機化合物部位を表す。

(49) 一般式(32)の色素前駆体が一般式(33-1)～(33-6)のいずれかで表される化合物であることを特徴とする(48)記載の2光子吸収光記録材料。

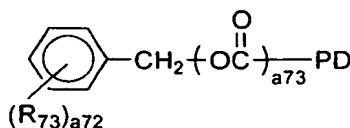
【0031】

【化6】

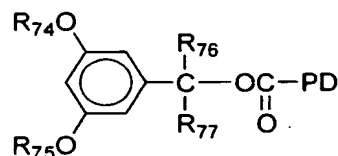
一般式(33-1)



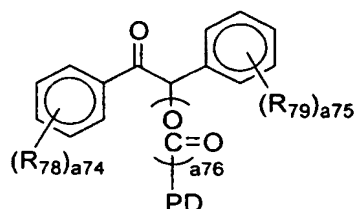
一般式(33-2)



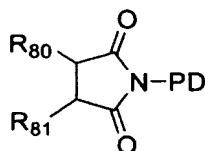
一般式(33-3)



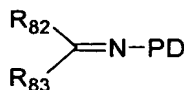
一般式(33-4)



一般式(33-5)



一般式(33-6)



一般式(33-1)～(33-6)中、PDは一般式(2)と同義であり、 R_{71} 、 R_{80} 、 R_{81} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 R_{72} 、 R_{73} 、 R_{78} 、 R_{79} 、 R_{82} 、 R_{83} は置換基を表し、 a_{71} 、 a_{72} 、 a_{74} 、 a_{75} はそれぞれ独立に0～5の整数を表し、 a_{73} 、 a_{76} はそれぞれ独立に0または1を表す。 a_{71} 、 a_{72} 、 a_{74} 、 a_{75} が2以上の時、複数の R_{72} 、 R_{73} 、 R_{78} 、 R_{79} は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良い。また、 R_{80} と R_{81} 、 R_{82} と R_{83} は互いに連結して環を形成しても良い。

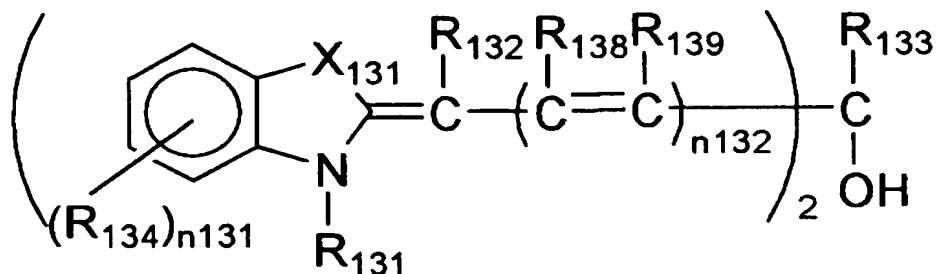
(50) 一般式(32)または(33-1)～(33-6)にて、PDが解離型アゾ色素、解離型アゾメチン色素、解離型オキソノール色素、トリフェニルメタン色素、キサントゲン色素のいずれかから成る基であり、クロモフォア上でA1と共有結合で連結していることを特徴とする(48)または(49)記載の2光子吸収光記録材料。

(51) 色素前駆体が下記一般式(37)で表わされる色素前駆体であることを特徴とする(8)、(22)～(33)のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料。

【0032】

【化7】

一般式 (37)



一般式 (37) 中、 R_{131} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基のいずれかを表し、 X_{131} は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{135}-$ 、 $-CR_{136}R_{137}-$ のいずれかを表し、 R_{135} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基のいずれかを表し、 R_{136} 、 R_{137} はそれぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれかを表す。

【0033】

R_{132} 、 R_{133} 、 R_{138} 、 R_{139} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 R_{134} は置換基を表し、 n_{131} は 0 から 4 までの整数を、 n_{132} は 0 ～ 3 までの整数を表す。

(52) 一般式 (37) にて X_{131} が $-CR_{136}R_{137}-$ で表わされることを特徴とする (51) 記載の 2 光子吸収光記録材料。

(53) 色素前駆体が、少なくとも 2 光子吸収化合物励起状態との電子移動により反応し、吸収形を長波長に変化した発色体となることができる色素前駆体であることを特徴とする (8)、(22) ～ (52) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録材料。

(54) 2 光子吸収化合物が有機色素であることを特徴とする (8)、(22) ～ (53) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録材料。

(55) 2 光子吸収化合物がメチン色素またはフタロシアニン色素で表されることを特徴とする (8)、(22) ～ (54) のいずれかに記載の 2 光子吸収光記録材料。

(56) 2 光子吸収化合物がシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、フタロシアニン色素または下記一般式 (1) にて表される化合物であることを特徴とする、(55) 記載の 2 光子吸収光記録材料。

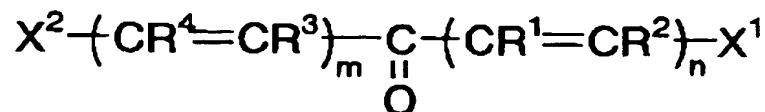
【0034】

一般式 (1)

【0035】

【化8】

一般式(1)



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちのいくつかは互いに結合して環を形成してもよい。 n および m はそれぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を表し、 n および m が 2 以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。ただし、 n 、 m 同時に 0 となることはない。 X^1 および X^2 は独立に、アリール基、ヘテロ環基、または一般式 (2) で表される基を表す。

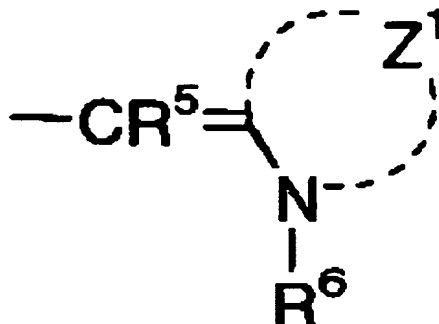
【0036】

一般式(2)

【0037】

【化9】

一般式(2)



式中、 R^5 は水素原子または置換基を表し、 R^6 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、 Z^1 は5または6員環を形成する原子群を表す。

(57) 一般式(1)で表される化合物において、 R^1 と R^3 が連結して環を形成することを特徴とする(56)記載の2光子吸収光記録材料。

(58) 一般式(1)で表される化合物において、 R^1 と R^3 が連結して、カルボニル基と共にシクロペンタノン環を形成することを特徴とする(57)記載の2光子吸収光記録材料。

(59) 一般式(1)で表される化合物の X^1 、 X^2 が一般式(2)にて表されることを特徴とする(56)～(58)のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料。

(60) 一般式(1)で表される化合物において、 X^1 、 X^2 が一般式(2)で表され、 R^6 はアルキル基であり、 Z^1 で形成される環が、インドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環のいずれかで表されることを特徴とする(59)記載の2光子吸収光記録材料。

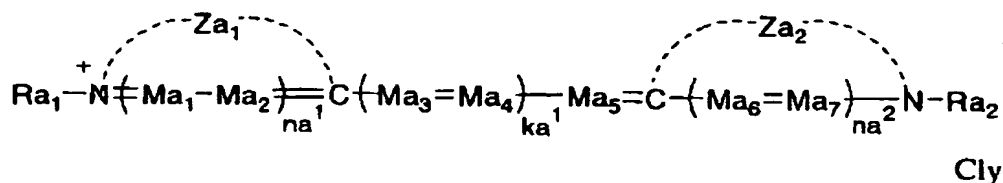
(61) 一般式(1)で表される化合物において、 X^1 、 X^2 が一般式(2)で表され、 R^6 はアルキル基であり、 Z^1 で形成される環が、インドレニン環、アザインドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環のいずれかで表されることを特徴とする(59)または(60)記載の2光子吸収光記録材料。

(62) (56)にて、シアニン色素が下記一般式(3)にて、メロシアニン色素が下記一般式(4)にて、オキソノール色素が一般式(5)にて表されることを特徴とする、(56)記載の2光子吸収光記録材料。

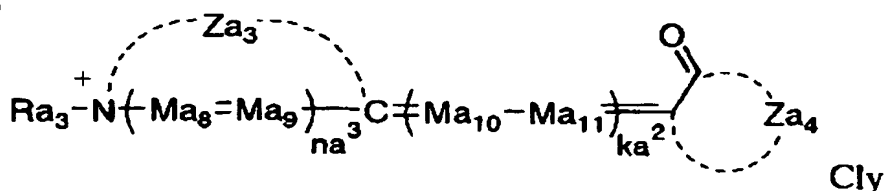
【0038】

【化10】

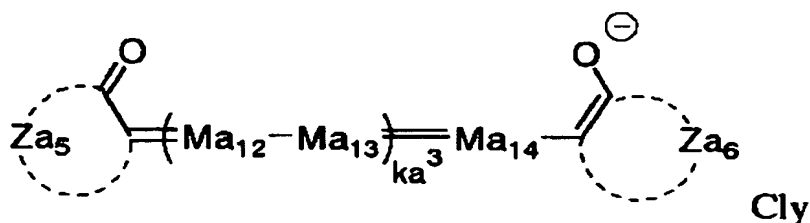
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



一般式(3)～(5)中、Za₁、Za₂及びZa₃はそれぞれ5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、Za₄、Za₅及びZa₆はそれぞれ5員または6員環を形成する原子群を表わす。Ra₁、Ra₂及びRa₃はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

【0039】

Ma₁～Ma₁₄はそれぞれ独立にメチン基を表わし、置換基を有していても良く、他のメチン基と環を形成しても良い。na¹、na²及びna³はそれぞれ0または1であり、ka¹、及びka³はそれぞれ0～3の整数を表わす。ka¹が2以上の時、複数のMa₃、Ma₄は同じでも異なってもよく、ka³が2以上の時、複数のMa₁₂、Ma₁₃は同じでも異なってもよい。ka²は0～8の整数を表わし、ka²が2以上の時、複数のMa₁₀、Ma₁₁は同じでも異なってもよい。

【0040】

CIは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

(63) 2光子吸収化合物が少なくとも1個の水素結合性基を有することを特徴とする(8)、(22)～(62)のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料。

(64) (63)にて、水素結合性基が-COOH基または-CONH₂基であることを特徴とする(63)記載の2光子吸収光記録材料。

(65) 2光子吸収光記録材料が2光子吸収化合物または色素前駆体から生成する発色体のラジカルカチオンを還元する能力を有する電子供与性化合物もしくは2光子吸収化合物または色素前駆体から生成する発色体のラジカルアニオンを酸化する能力を有する電子受容性化合物を含むことを特徴とする(8)、(22)～(64)のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料。

(66) (65)にて、2光子吸収光記録材料が電子供与性化合物を含み、電子供与性化合物がアルキルアミン類、アニリン類、フェニレンジアミン類、トリフェニルアミン類、カルバゾール類、フェノチアジン類、フェノキサジン類、フェナジン類、ヒドロキノン類、カテコール類、アルコキシベンゼン類、アミノフェノール類、イミダゾール類、ピリ

ジン類、メタロセン類、金属錯体類、半導体微粒子のいずれかであることを特徴とする（65）記載の2光子吸収光記録材料。

（67）2光子吸収光記録材料が電子受容性化合物を含み、電子受容性化合物がジニトロベンゼン、ジシアノベンゼン等、電子求引性基が導入された芳香族化合物、ヘテロ環化合物または電子求引性基が導入されたヘテロ環化合物、N-アルキルピリジニウム塩類、ベンゾキノロン類、イミド類、金属錯体類、半導体微粒子のいずれかであることを特徴とする（65）または（66）記載の2光子吸収光記録材料。

（68）（8）記載の2光子吸収光記録材料にて、重合開始剤が酸発生剤であり、重合性化合物がカチオン重合性化合物であり、色素前駆体が酸発色型色素前駆体と、重合開始剤を兼ねる酸発生剤から成ることを特徴とする（8）、（27）または（28）記載の2光子吸収光記録材料。

（69）（8）記載の2光子吸収光記録材料にて、重合開始剤が酸及びラジカル発生剤であり、重合性化合物がラジカル重合性化合物であり、色素前駆体群が酸発色型色素前駆体と、重合開始剤を兼ねる酸発生剤を含むことを特徴とする（8）、（25）または（27）記載の2光子吸収光記録材料。

（70）（8）記載の2光子吸収光記録材料にて、重合開始剤が塩基発生剤であり、重合性化合物がアニオン重合性化合物であり、色素前駆体が塩基発色型色素前駆体と、重合開始剤を兼ねる塩基発生剤を含むことを特徴とする（8）、（29）または（41）記載の2光子吸収光記録材料。

（71）（8）記載の2光子吸収光記録材料にて、重合開始剤がラジカルまたはカチオン発生剤であり、重合性化合物がラジカルまたはカチオン重合性化合物であり、色素前駆体群が一般式（37）で表される化合物を含むことを特徴とする（8）、（25）または（51）記載の2光子吸収光記録材料。

（72）（8）記載の2光子吸収光記録材料にて、重合開始剤がラジカルまたはアニオン発生剤であり、重合性化合物がラジカルまたはアニオン重合性化合物であり、色素前駆体群が一般式（32）で表される化合物を含むことを特徴とする（8）、（25）または（48）記載の2光子吸収光記録材料。

（73）（8）、（22）～（72）のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料を用いた光記録媒体。

（74）（8）、（22）～（72）のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料から成る2光子吸収3次元光記録媒体。

（75）（8）、（22）～（72）のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料を用いた近接場光記録媒体。

（76）（8）、（22）～（75）のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料が保存時に遮光カートリッジ内に保存されていることを特徴とする光記録媒体。

（77）（8）、（22）～（72）のいずれかに記載の2光子吸収光記録材料から成る光学材料。

【発明の効果】

【0041】

本発明の2光子吸収重合方法及び2光子吸収光記録方法を用いると、レーザー焦点（記録）部にて2光子吸収による発色潜像を形成し（第1の工程）、その発色潜像に、2光子吸収化合物の線形吸収がなく発色体の線形吸収のある波長域の光を照射して発色体のみ線形吸収させることにより重合を起こせば（第2の工程）、潜像のあるレーザー焦点部においてのみ非常に効率良く（一般に線形吸収は2光子吸収よりはるかに効率が良い）重合を起こすことが可能となるため、従来の2光子吸収のみを用いて重合を起こす場合に比べて非常に高効率にて重合を起こすことができ、さらにはその重合を用いて屈折率変調を起こすことができるため、公知の方式に比べて非常に高感度での重合及び屈折率変調による記録が可能となる。また記録に2光子吸収を用いるため、レーザー焦点（記録）部と非焦点（非記録）部にて、重合により屈折率を3次元的に変調でき、その結果光の反射率を変えることができて3次元光記録媒体及びその記録再生方法に 응용が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】**【0042】**

本発明の2光子吸収重合方法及びそのような重合が可能な2光子吸収重合材料は、2光子吸収可能な光を照射して潜像を形成する第1の工程と、その潜像により重合を起こす第2の工程を有することを特徴とする。

【0043】

第2の工程は光照射、熱印加のいずれかであることがより好ましく、光照射であることが最も好ましい。

【0044】

また第2の工程が光照射の際は、照射する光は全面露光（いわゆるベタ露光、ブラケット露光、ノンイメージワイズ露光）であることが好ましい。

用いる光源として好ましくは、可視光レーザー、紫外光レーザー、赤外光レーザー、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、LED、有機ELなどが挙げられる。特定の波長域の光を照射するために、必要に応じてシャープカットフィルターやバンドパスフィルター、回折格子等を用いることも好ましい。

【0045】

さらに本発明の2光子吸収光記録方法は、少なくとも、潜像としての発色体を2光子吸収により生成する第1の工程と、その発色体潜像に光を照射して発色体の線形吸収に基づく重合を起こすことにより、屈折率差を形成して記録する第2の工程を有することを特徴とする2光子吸収光記録方法であるか、または、少なくとも、潜像としての発色体を2光子吸収により生成する第1の工程と、その発色体潜像に光を照射して発色体の線形吸収に基づき発色体を自己増感増幅生成しつつかつ重合を起こすことにより、屈折率差を形成して記録する第2の工程を有することを特徴とする2光子吸収光記録方法であることがより好ましい。

【0046】

本発明の2光子吸収重合材料及び2光子吸収光記録材料の第1の工程における2光子吸収による記録にはレーザーを用いることが好ましい。本発明に用いる光は好ましくは波長200～2000nmの紫外光、可視光、赤外光のいずれかであり、より好ましくは波長300～1000nmの紫外光、可視光または赤外光であり、さらに好ましくは400～800nmの可視光または赤外光である。

【0047】

用いることができるレーザーは特に限定されないが、具体的には、中心波長1000nm付近に発振波長を有するTi:サファイア等の固体レーザーやファイバーレーザー、780nm付近の発振波長を有するCD-Rなどでも用いられている半導体レーザーや固体レーザー、ファイバーレーザー、620～680nmの範囲の発振波長を有するDVD-Rなどでも用いられている半導体レーザーや固体レーザー、400～415nm付近の発振波長を有するGaNレーザーなどを好ましく用いることができる。

【0048】

また他にも、可視光域に発振波長を有するYAG・SHGレーザーなどの固体SHGレーザー、半導体SHGレーザーなども好ましく用いることができる。本発明に用いるレーザーはパルス発振レーザーであってもCWレーザーであっても良い。

【0049】

再生の際使用する光もレーザー光であることが好ましく、パワーまたはパルス形状は同じか異なるものの、記録時と同じレーザーを用いて再生することがより好ましい。

【0050】

なお、ここで、本発明の第1の工程における「潜像」とは、「第2の工程後形成される屈折率差の好ましくは5分の1以下の屈折率差画像」のこと（つまり好ましくは第2の工程にて5倍以上の増幅工程が行われること）を示し、より好ましくは10分の1以下、さらに好ましくは30分の1以下の屈折率差または吸収率差画像であること（つまり第2の

工程にてより好ましくは10倍以上、さらに好ましくは30倍以上の増幅工程が行われること)を示す。

【0051】

本発明の2光子吸収重合方法及び2光子吸収光記録方法に用いる2光子吸収重合材料及び2光子吸収光記録材料としては、少なくとも、

1) 第1の工程にて自身の線形(1光子)吸収帯よりも長波長でかつ線形吸収のモル吸光係数が10以下の波長の光の照射により2光子吸収して励起状態を生成する2光子吸収化合物、

2) 第1の工程にて2光子吸収化合物励起状態から、または第2の工程にて発色体励起状態から電子移動またはエネルギー移動することにより、元の状態から吸収が長波長化しかつ2光子吸収化合物の線形吸収のモル吸光係数が5000以下の波長域に吸収を有する発色体となることができる色素前駆体群、

3) 第1の工程にて2光子吸収化合物励起状態から電子移動またはエネルギー移動することにより、重合性化合物の重合を開始することができる重合開始剤、

4) 重合性化合物、

5) バインダー、

を有することが好ましい。

【0052】

その際、第1の工程にて照射する2光子吸収化合物の線形(1光子)吸収のモル吸光係数が10以下であることが好ましく、1以下であることがより好ましく、0.1以下であることがさらに好ましく、線形吸収がないことが最も好ましい。

【0053】

また、第2の工程にて照射する光が、2光子吸収化合物の線形吸収のモル吸光係数が5000以下である領域の波長の光であることが好ましく、1000以下である領域の波長の光であることがより好ましく、500以下である領域の波長の光であることがさらに好ましい。

【0054】

また、第2の工程にて照射する光の波長域では、発色体のモル吸光係数が5000以上であることがより好ましく、10000以上であることがさらに好ましい。

【0055】

なお、発色体の線形吸収は、2光子吸収化合物線形吸収よりも長波長側に現われることが好ましい。

【0056】

本発明の2光子吸収光重合方法及び2光子吸収光記録方法においては、第1の工程にて2光子吸収による潜像形成を行う光の波長と、第2の工程にてその潜像により重合を起こす光の波長が同じであるか、あるいは、第1の工程にて2光子吸収による潜像形成を行う光の波長よりも、第2の工程にてその潜像により重合を起こす光の波長が短波長であり、かつ2光子吸収化合物線形(1光子)吸収のモル吸光係数が5000以下の波長域であることが好ましい。

【0057】

なお、第1の工程においても重合は若干起こることがあるが、本発明においてそれは一向に構わない。

【0058】

また、本発明の2光子吸収光記録はライトワンス方式、つまり書き換えできない方式であることが好ましい。

【0059】

さらに、本発明の2光子吸収光記録材料において、湿式処理を行わない、つまり乾式工程であることが好ましい。

【0060】

なお、ここで、本発明の2光子吸収光記録材料を用いて、前述のように第1の工程及び

第2の工程により記録及び増幅を行って、屈折率差を記録した後、光を記録材料に照射し、記録部と非記録部における屈折率差に基づく光の反射率の違いを検出することにより再生する2光子吸収光記録再生方法が好ましい。

【0061】

なぜなら、光子吸収光記録材料を用いた光記録媒体においては、屈折率変調した材料に光を照射することによりデジタル信号の記録、再生が可能になるからである。

【0062】

その際、第1の工程にて2光子吸収による記録を行う際に照射する光の波長と、再生時に反射率の違いを検出するために照射する光の波長が同じである2光子吸収光記録再生方法がより好ましい。

【0063】

また、本発明の2光子吸収光記録材料においては、重合性化合物とバインダーの屈折率が異なり、光重合により第1の工程におけるレーザー焦点（記録）部とレーザー非焦点（非記録）部にて重合性化合物及びその重合反応物とバインダーとの組成比の不均一化が起こることにより屈折率変調による光記録が可能であることが好ましい。その際、バインダーは重合性化合物よりも屈折率が低いことが好ましく、バルクの屈折率としては0.05以上低いことが好ましく、0.1以上低いことがより好ましい。

【0064】

そのためには、重合性化合物が、少なくとも1個の、アリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または硫黄原子を含むことが好ましく、バインダーはそれらを含まないことがより好ましい。

【0065】

なお、記録部と非記録部における屈折率変調は0.001以上～0.5以下であることが好ましく、0.005以上～0.2以下であることがより好ましい。

【0066】

本発明の2光子吸収光記録材料は2光子吸収化合物、色素前駆体群、重合開始剤、重合性化合物、バインダーの他に、必要に応じて電子供与性化合物、電子受容性化合物、架橋剤、熱安定剤、可塑剤、溶媒等の添加物を用いることができる。

【0067】

本発明の2光子吸収光記録材料にて、記録により生成する記録部（反応部または発色部）の大きさは10nm～100μmの範囲内であることが好ましく、50nm～5μmの範囲であることがより好ましく、50nm～2μmの範囲であることがさらに好ましい。

【0068】

本発明の2光子吸収光記録材料においては、記録の後に、光（1光子）または熱、あるいはその両方により定着工程を行っても良い。

【0069】

特に本発明の2光子吸収光記録材料に酸増殖剤または塩基増殖剤を用いる場合、酸増殖剤または塩基増殖剤を有効に機能させる点においても定着に加熱を用いることが好ましい。

【0070】

光定着の場合は、2光子吸収光記録材料全域に紫外光または可視光を全面照射（非干渉露光）する。用いる光源として好ましくは、可視光レーザー、紫外光レーザー、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンゲステンランプ、LED、有機ELなどが挙げられる。

【0071】

なお、光定着の光源に記録に用いるレーザーをそのまま、あるいはパワー、パルス、集光度、波長などを変えて用いることも好ましい。

【0072】

熱定着の場合は、好ましくは40℃～160℃、より好ましくは60℃～130℃にて定着工程を行うことが好ましい。

【0073】

光定着と熱定着を両方行う際は、光と熱を同時に加えても、光と熱を別々に加えてもよい。

【0074】

なお、本発明において、上記第1及び第2の工程が定着を兼ねても良く、第2の工程が定着も兼ねることが好ましい。

【0075】

本発明の2光子吸収光記録方法及びそのような記録が可能である2光子吸収光記録材料においては、第1の工程、第2の工程、またはその後の光照射、熱印加、またはその両方による定着工程のいずれかにより2光子吸収化合物を分解して定着することが保存性及び非破壊再生の点で好ましく、さらには、第1の工程、第2の工程、またはその後の光照射、熱印加、またはその両方による定着工程のいずれかにより2光子吸収化合物を、第2の工程、またはその後の光照射、熱印加、またはその両方による定着工程のいずれかにより発色体を分解して定着することがより好ましい。

【0076】

本発明の2光子吸収化合物及び2光子吸収光記録材料は3光子以上の多光子吸収を行っても構わない。

【0077】

本発明の2光子吸収重合材料及び方法、2光子吸収光記録材料及び記録（再生）方法は、DVD-R、DVD-BL（BR）のような光記録媒体、近接場光記録媒体、3次元光記録媒体、反射防止膜、光取り出し率向上膜、反射率向上膜、偏光膜等の光学材料、3次元光造形用材料等に用いることが好ましい。

【0078】

本発明の2光子吸収重合材料及び方法、2光子吸収光記録材料及び記録（再生）方法は、より好ましくは2光子吸収3次元光記録方法及びそのような記録が可能である2光子吸収3次元光記録材料であることが好ましく、その際は、3次元光記録媒体に用いることがより好ましい。

【0079】

なお、本発明の2光子吸収光記録材料を光記録媒体に用いる際は、保存時2光子吸収光記録材料は遮光カートリッジ内に保存されていることが好ましい。

【0080】

以下に本発明の2光子吸収光記録材料の概念を示すが、当然ながら本発明はこれに限定されるものではない。また、値はあくまでも定性的説明のために与えた値であり、必ずしも定量的な値を反映しているものではない。

【0081】

例えば、780 nmのレーザーを2光子吸収光記録材料に照射し、2光子吸収化合物に吸収させ励起状態を生成させる。その2光子吸収化合物励起状態から色素前駆体にエネルギー移動または電子移動させることにより、色素前駆体を発色体に変化させて発色による潜像を形成する（以上第1の工程）。次に680～740 nmの波長域の光を照射して、発色体の線形吸収を起こし、発色体の自己増感により発色体を増幅生成させつつ、重合開始剤を電子移動またはエネルギー移動により活性化して重合を開始させる。例えば、重合性化合物がバインダーよりも屈折率が高い場合、重合が起こる部分に重合性化合物が集まるため屈折率が高くなる（以上第2の工程）。第1の工程にてレーザーを照射していない未記録部では潜像が生成しないため第2の工程においても重合は実質的に起きずバインダーの存在比が高くなり、その結果記録部と非記録部にて屈折率変調を形成することができ。例えば780 nmのレーザーを再び用い、記録を行った2光子吸収光記録材料に照射すると、記録部と非記録部との屈折率の違いに基づく光の反射率差による再生が可能となり、780 nm光記録再生による2光子吸収（3次元）光記録媒体を与えることができる。

【0082】

また、例えば、780 nm のレーザーを 2 光子吸収光記録材料に照射し、2 光子吸収化合物に吸収させ励起状態を生成させる。その 2 光子吸収化合物励起状態から色素前駆体群にエネルギー移動または電子移動させることにより、色素前駆体群に含まれる色素前駆体を発色体に変化させて発色による潜像を形成する（以上第 1 の工程）。次に 780 nm のレーザー光を照射して、発色体の線形吸収を起こし、重合開始剤に電子移動またはエネルギー移動させることにより活性化して重合を開始させる。例えば、重合性化合物がバインダーよりも屈折率が高い場合、重合が起こる部分に重合性化合物が集まるため屈折率が高くなる（以上第 2 の工程）。第 1 の工程にてレーザーを照射していない未記録部では潜像が生成しないため第 2 の工程においても重合は実質的に起きずバインダーの存在比が高くなり、その結果記録部と非記録部にて屈折率変調を形成することができる。第 1 及び第 2 の工程、あるいはさらにその後の定着工程により 2 光子吸収化合物及び発色体を分解して消色できれば、非破壊再生及び保存性に優れかつ無色透明な 2 光子吸収光記録材料を提供することができる。

【0083】

例えば 780 nm のレーザーを再び用い、記録を行った 2 光子吸収光記録材料に照射すると、記録部と非記録部との屈折率の違いに基く光の反射率差による再生が可能となり、2 光子吸収（3 次元）光記録媒体を与えることができる。

この場合は、第 1 の工程による記録、第 2 の工程による光重合増幅、再生いずれも 780 nm のレーザーを用いることができる。

【0084】

以下に本発明の 2 光子吸収重合材料及び 2 光子吸収光記録材料用の各成分について詳しく説明する。

【0085】

まず本発明の 2 光子吸収化合物について説明する。

【0086】

本発明の 2 光子吸収化合物は、非共鳴 2 光子吸収（化合物の（線形）吸収帯が存在しないエネルギー領域で 2 つの光子を同時に吸収して励起される現象）を行う化合物である。

【0087】

2 光子吸収光記録材料、特に 2 光子吸収 3 次元光記録材料に応用する際は、速い転送（記録）速度達成のために、高感度にて 2 光子吸収を行って励起状態を効率良く生成することができる 2 光子吸収化合物が必要である。

2 光子吸収化合物が 2 光子吸収を行う効率は 2 光子吸収断面積 σ で表され、 $1\text{GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s} / \text{photon}$ で定義される。本発明の 2 光子吸収光記録材料における 2 光子吸収化合物の 2 光子吸収断面積 σ は 100 GM 以上であることが、書き込み速度向上、レーザー小型化・安価化等の点で好ましく、1000 GM 以上であることがより好ましく、5000 GM 以上であることがより好ましく、10000 GM 以上であることが最も好ましい。

【0088】

以下に、本発明における 2 光子吸収化合物の好ましい例を挙げる。

【0089】

本発明の 2 光子吸収化合物は好ましくは有機化合物であり、より好ましくは有機色素である。

【0090】

なお、本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、特に断りの無い限りは、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていても、置換されていなくても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、どのような置換基でも良い。

【0091】

また、本発明において、特定の部分を「環」と称した場合、あるいは「基」に「環」が含まれる場合は、特に断りの無い限りは単環でも縮環でも良く、置換されていても置換されていなくても良い。

【0092】

例えば、「アリール基」はフェニル基でもナフチル基でも良く、置換フェニル基でも良い。

【0093】

なお、ここで色素とは紫外域（好ましくは200～400 nm）可視光領域（400～700 nm）または近赤外領域（好ましくは700～2000 nm）に吸収の一部を有する化合物に対する総称であり、より好ましくは可視域に吸収の一部を有する化合物の総称である。

【0094】

本発明における2光子吸収化合物としてはいかなるものでも良いが、例えば、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、ピリリウム色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、アリーリデン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アズレニウム色素、クマリン色素、ケトクマリン色素、スチリルクマリン色素、ピラン色素、アントラキノンを色素、キノンを色素、トリフェニルメタン色素、ジフェニルメタン色素、キサントテン色素、チオキサントテン色素、フェノチアジン色素、フェノキサジン色素、フェナジン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、フルオレノン色素、ジアリールエテン色素、スピロピラン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フタロペリレン色素、インジゴ色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、ボルフィリン色素、アザボルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、縮環芳香族系色素、スチレン系色素、メタロセン色素、金属錯体色素、フェニレンビニレン色素、スチルバゾリウム色素であり、より好ましくは、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、ピリリウム色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、アリーリデン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アズレニウム色素、クマリン色素、ケトクマリン色素、スチリルクマリン色素、ピラン色素、アントラキノンを色素、キノンを色素、トリフェニルメタン色素、ジフェニルメタン色素、チオキサントテン色素、フェノチアジン色素、フェノキサジン色素、フェナジン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、インジゴ色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、ボルフィリン色素、アザボルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、縮環芳香族系色素、スチレン系色素、メタロセン色素、金属錯体色素、スチルバゾリウム色素であり、さらに好ましくはシアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、ピリリウム色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、アリーリデン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アズレニウム色素、ケトクマリン色素、スチリルクマリン色素、ピラン色素、アントラキノンを色素、キノンを色素、トリフェニルメタン色素、ジフェニルメタン色素、チオキサントテン色素、フェノチアジン色素、フェノキサジン色素、フェナジン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、インジゴ色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、アザボルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、縮環芳香族系色素、メタロセン色素、金属錯体色素であり、さらに好ましくはシアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、ピリリウム色素、メロシアニン色素、アリーリデン色素、オキソノール色素、スクアリウム色素、ケトクマリン色素、スチリルクマリン色素、ピラン色素、チオキサントテン色素、フェノチアジン色素、フェノキサジン色素、フェナジン色素、アゾ色素、ポリエン色素、アザボルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属

錯体色素であり、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、アリーリデン色素、オキソノール色素、スクアリウム色素、アゾ色素、フタロシアニン色素であり、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0095】

これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー (F. M. Harmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー (D. M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, part B, 1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊、ニューヨーク、などに記載されている。

【0096】

シアニン色素、メロシアニン色素またはオキソノール色素の具体例としては、F. M. Harmer 著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds、John & Wiley & Sons、New York、London、1964年刊に記載のものが挙げられる。

【0097】

シアニン色素、メロシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21及び22頁の(XI)、(XII)に示されているもの(ただしn12、n15の数は限定せず、0以上の整数(好ましくは0~4の整数)とする)が好ましい。

【0098】

本発明の2光子吸収化合物がシアニン色素の時、好ましくは一般式(3)にて表わされる。

【0099】

一般式(3)中、Za1及びZa2はそれぞれ5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わす。形成される5員または6員の含窒素複素環として好ましくは炭素原子数(以下C数という)3~25のオキサゾール核(例えば、2-3-メチルオキサゾリル、2-3-エチルオキサゾリル、2-3,4-ジエチルオキサゾリル、2-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-3-メチルチオエチルベンゾオキサゾリル、2-3-メトキシエチルベンゾオキサゾリル、2-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-メチル- β -ナフトオキサゾリル、2-3-メチル- α -ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル- β -ナフトオキサゾリル、2-3-スルホプロピル- β -ナフトオキサゾリル、2-3-(3-ナフトキシエチル)ベンゾオキサゾリル、2-3,5-ジメチルベンゾオキサゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-5-ブromo-3-メチルベンゾオキサゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾオキサゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾオキサゾリル、2-5-(4-ブromoフェニル)-3-スルホブチルベンゾオキサゾリル、2-3-ジメチル-5,6-ジメチルチオベンゾオキサゾリル)、C数3~25のチアゾール核(例えば、2-3-メチルチアゾリル、2-3-エチルチアゾリル、2-3-スルホプロピルチア

ゾリル、2-3-スルホブチルチアゾリル、2-3, 4-ジメチルチアゾリル、2-3, 4, 4-トリメチルチアゾリル、2-3-カルボキシエチルチアゾリル、2-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチルベンゾチアゾリル、2-3-ブチルベンゾチアゾリル、2-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-3-スルホブチルベンゾチアゾリル、2-3-メチル- β -ナフトチアゾリル、2-3-スルホプロピル- γ -ナフトチアゾリル、2-3-(1-ナフトキシエチル)ベンゾチアゾリル、2-3, 5-ジメチルベンゾチアゾリル、2-6-クロロ-3-メチルベンゾチアゾリル、2-6-ヨード-3-エチルベンゾチアゾリル、2-5-ブromo-3-メチルベンゾチアゾリル、2-3-エチル-5-メトキシベンゾチアゾリル、2-5-フェニル-3-スルホプロピルベンゾチアゾリル、2-5-(4-ブromoフェニル)-3-スルホブチルベンゾチアゾリル、2-3-ジメチル-5, 6-ジメチルチオベンゾチアゾリルなどが挙げられる)、C数3~25のイミダゾール核(例えば、2-1, 3-ジエチルイミダゾリル、2-1, 3-ジメチルイミダゾリル、2-1-メチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3, 4-トリエチルイミダゾリル、2-1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3, 5-トリメチルベンゾイミダゾリル、2-6-クロロ-1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリル、2-5, 6-ジクロロ-1, 3-ジエチルベンゾイミダゾリル、2-1, 3-ジスルホプロピル-5-シアノ-6-クロロベンゾイミダゾリルなどが挙げられる)、C数10~30のインドレニン核(例えば、1, 3, 3-トリメチルインドレニン)、C数9~25のキノリン核(例えば、2-1-メチルキノリル、2-1-エチルキノリル、2-1-メチル6-クロロキノリル、2-1, 3-ジエチルキノリル、2-1-メチル-6-メチルチオキノリル、2-1-スルホプロピルキノリル、4-1-メチルキノリル、4-1-スルホエチルキノリル、4-1-メチル-7-クロロキノリル、4-1, 8-ジエチルキノリル、4-1-メチル-6-メチルチオキノリル、4-1-スルホプロピルキノリルなどが挙げられる)、C数3~25のセレナゾール核(例えば、2-3-メチルベンゾセレナゾリルなどが挙げられる)、C数5~25のピリジン核(例えば、2-ピリジルなどが挙げられる)などが挙げられ、さらに他にチアゾリン核、オキサゾリン核、セレナゾリン核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、イミダゾリン核、イミダゾ[4, 5-キノキサリン]核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核を挙げることができる。

【0100】

これらは置換されても良く、置換基として好ましくは例えば、アルキル基(好ましくはC数1~20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル)、シクロアルキル基(好ましくはC数3~20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)、アルキニル基(好ましくはC数2~20、例えば、エチニル、2-プロピニル、1, 3-ブタジイニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、アミノ基(好ましくはC数0~20、例えば、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、アニリノ)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、アシル基(好ましくはC数1~20、例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、アルコキシ基(好ましくはC数1~20、例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくはC数6~26、例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ)、アルキルチオ基(好ましくはC数1~20、例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(好ましくはC数1~20、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル

)、アリールスルホニル基(好ましくはC数6~20、例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、スルファモイル基(好ましくはC数0~20、例えばスルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、カルバモイル基(好ましくはC数1~20、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、アシルアミノ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、イミノ基(好ましくはC数2~20、例えばフタルイミノ)、アシルオキシ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニル基(好ましくはC数2~20、例えば、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)、カルバモイルアミノ基(好ましくはC数1~20、例えばカルバモイルアミノ、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基である。

【0101】

これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環として好ましくはベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環等が挙げられる。

【0102】

Za₁及びZa₂により形成される5員または6員の含窒素複素環としてより好ましくは、オキサゾール核、イミダゾール核、チアゾール核、インドレニン核であり、さらに好ましくはオキサゾール核、イミダゾール核、インドレニン核であり、最も好ましくはオキサゾール核である。

【0103】

Ra₁及びRa₂はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基(好ましくはC数1~20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチルー3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)であり、より好ましくはアルキル基(好ましくはC数1~6のアルキル基)またはスルホアルキル基(好ましくは3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチルー3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル)である。

【0104】

Ma₁~Ma₇はそれぞれ独立にメチン基を表わし、置換基を有していても良く(好ましい置換基の例はZa₁及びZa₂上の置換基の例と同じ)、置換基として好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、シアノ基などが挙げられ、置換基としてより好ましくはアルキル基である。

【0105】

Ma₁~Ma₇は無置換メチン基またはアルキル基(好ましくはC数1~6)置換メチン基であることが好ましく、より好ましくは無置換、エチル基置換、メチル基置換のメチン基である。

【0106】

Ma₁~Ma₇は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはシクロヘキセン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、チオフェン環等が挙げられる。

【0107】

na¹及びna²は0または1であり、好ましくは共に0である。

【0108】

ka^1 は0～3の整数を表わし、より好ましくは ka^1 は0～2を表し、さらに好ましくは ka^1 は1または2を表す。

【0109】

ka^1 が2以上の時、複数の Ma_3 、 Ma_4 は同じでも異なってもよい。

【0110】

CIは電荷を中和するイオンを表わし、 y は電荷の中和に必要な数を表わす。

【0111】

本発明の2光子吸収化合物がメロシアニン色素の時、好ましくは一般式(4)で表わされる。

【0112】

一般式(4)中、 Za_3 は5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし(好ましい例は Za_1 、 Za_2 と同じ)、これらは置換されても良く(好ましい置換基の例は Za_1 、 Za_2 上の置換基の例と同じ)、これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。

【0113】

Za_3 により形成される5員または6員の含窒素複素環としてより好ましくは、オキサゾール核、イミダゾール核、チアゾール核、またはインドレニン核であり、さらに好ましくはオキサゾール核、チアゾール核またはインドレニン核である。

【0114】

Za_4 は5員または6員環を形成する原子群を表わす。 Za_4 から形成される環は一般に酸性核と呼ばれる部分であり、James 編、The Theory of the Photographic Process、第4版、マクミラン社、1977年、第198頁により定義される。 Za_4 として好ましくは、2-ピラゾロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、イソローダニン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキシインドゾリウム、5, 7-ジオキソ-6, 7-ジヒドロチアゾロ [3,2-a] ピリミジン、3, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオン、インドゾリン-2-オン、ピリド [1,2-a] ピリミジン-1, 3-ジオン、ピラゾロ [1, 5-b] キナゾロン、ピラゾロピリドンなどの核が挙げられる。

【0115】

Za_4 から形成される環としてより好ましくは、2-ピラゾロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、またはクマリン-2, 4-ジオンであり、さらに好ましくは、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、インダン-1, 3-ジオン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、または2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくはピラゾリジン-3, 5-ジオン、バルビツール酸、または2-チオバルビツール酸であり、最も好ましくは、2-チオバルビツール酸であり

Za_4 から形成される環は置換されても良く(好ましい置換基の例は Za_3 上の置換基の例と同じ)、置換基としてより好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0116】

これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環として好ましくはベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフエン環等が挙げられる。

【0117】

Ra₃は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基であり（以上好ましい例はRa₁、Ra₂と同じ）、より好ましくはアルキル基（好ましくはC数1～6のアルキル基）またはスルホアルキル基（好ましくは3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル）である。

【0118】

Mas～Ma₁₁はそれぞれメチン基を表わし、置換基を有していても良く（好ましい置換基の例はZa₁及びZa₂上の置換基の例と同じ）、置換基として好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、シアノ基などが挙げられ、置換基としてより好ましくはアルキル基である。

【0119】

Mas～Ma₁₁は無置換メチン基またはアルキル基（好ましくはC数1～6）置換メチン基であることが好ましく、より好ましくは無置換、エチル基置換、メチル基置換のメチン基である。

【0120】

Mas～Ma₁₁は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはシクロヘキセン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、チオフェン環等が挙げられる。

【0121】

na³は0または1であり、好ましくは0である。

【0122】

ka²は0～8の整数を表わし、好ましくは0～4の整数を表し、より好ましくは2～4の整数を表す。

【0123】

ka²が2以上の時、複数のMa₁₀、Ma₁₁は同じでも異なってもよい。

【0124】

CIは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

【0125】

本発明の2光子吸収化合物がオキソノール色素の時、好ましくは一般式（5）で表わされる。

【0126】

一般式（5）中、Za₅及びZa₆は各々5員または6員環を形成する原子群を表わし（好ましい例はZa₄と同じ）、これらは置換されても良く（好ましい置換基の例はZa₄上の置換基の例と同じ）、これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。

【0127】

Za₅及びZa₆から形成される環としてより好ましくは、2-ピラゾロン-5-オン、ピラゾリジン-3, 5-ジオン、ローダニン、インダン-1, 3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-オン-1, 1-ジオキシド、1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、またはクマリン-2, 4-ジオンであり、さらに好ましくはバルビツール酸、または2-チオバルビツール酸であり、最も好ましくはバルビツール酸である。

【0128】

Ma₁₂～Ma₁₄は各々メチン基を表わし、置換基を有していても良く、（好ましい置換基の例はZa₅及びZa₆上の置換基の例と同じ）、置換基として好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、アリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基、シアノ基などが挙げられ、より好ましくはアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基、カルバモイル基、またはカルボキシ基であり、さらに好ましくはアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基である。

【0129】

Ma₁₂～Ma₁₄は無置換メチン基であることが好ましい。

【0130】

Ma₁₂~Ma₁₄は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはシクロヘキセン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、チオフエン環等が挙げられる。

【0131】

k a³は0から3までの整数を表わし、好ましくは0から2までの整数を表し、より好ましくは1または2を表す。

【0132】

k a³が2以上の時、Ma₁₂、Ma₁₃は同じでも異なってもよい。

【0133】

CIは電荷を中和するイオンを表わし、yは電荷の中和に必要な数を表わす。

【0134】

また、本発明の化合物は一般式(1)にて表されることも好ましい。

【0135】

一般式(1)において、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、置換基として好ましくは、アルキル基(好ましくはC数1~20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-3-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル)、シクロアルキル基(好ましくはC数3~20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、またはヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)である。

【0136】

R¹、R²、R³、R⁴として好ましくは水素原子またはアルキル基である。R¹、R²、R³、R⁴のうちのいくつか(好ましくは2つ)が互いに結合して環を形成してもよい。特に、R¹とR³が結合して環を形成することが好ましく、その際カルボニル炭素原子と共に形成する環が6員環または5員環または4員環であることが好ましく、5員環または4員環であることがより好ましく、5員環であることが最も好ましい。

【0137】

一般式(1)において、nおよびmはそれぞれ独立に0~4の整数を表し、好ましくは1~4の整数を表す。ただし、n、m同時に0となることはない。

【0138】

nおよびmが2以上の場合、複数個のR¹、R²、R³およびR⁴は同一でもそれぞれ異なってもよい。

【0139】

X¹およびX²は独立に、アリール基[好ましくはC数6~20、好ましくは置換アリール基(例えば置換フェニル基、置換ナフチル基、置換基の例として好ましくはMa₁~Ma₇の置換基と同じ)であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基が置換したアリール基を表し、さらに好ましくはアルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルアミノ基が置換したアリール基を表し、最も好ましくは4位にジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基が置換したフェニル基を表す。その際複数の置換基が連結して環を形成しても良く、形成する好ましい環としてジュロリジン環が挙げられる。]、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、好ましくは3~8員環、より好ましくは5または6員環、例えばピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリル、インドリル、カルバゾリル、フェノチアジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、より好ましくはインドリル、カルバゾリル、ピロリル、フェノチアジノ。ヘテロ環は置換していても良く、好ましい置換基は前記アリール基の例と同じ

)、または一般式(2)で表される基を表す。

【0140】

一般式(2)中、 R^5 は水素原子または置換基(好ましい例は $R^1 \sim R^4$ と同じ)を表し、好ましくは水素原子またはアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

【0141】

R^6 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基(これらの置換基の好ましい例は $R^1 \sim R^4$ と同じ)を表し、好ましくはアルキル基(好ましくはC数1~6のアルキル基)である。

【0142】

Z^1 は5または6員ヘテロ環を形成する原子群を表す。

【0143】

形成されるヘテロ環として好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環、またはピリジン環であり、より好ましくはインドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、またはキノリン環であり、最も好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、またはベンゾイミダゾール環である。

【0144】

Z^1 により形成されるヘテロ環は置換基を有しても良く(好ましい置換基の例は Z_{a1} 、 Z_{a2} 上の置換基の例と同じ)、置換基としてより好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、カルバモイル基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0145】

X^1 および X^2 として好ましくはアリール基または一般式(2)で表される基で表され、より好ましくは4位にジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基が置換したアリール基または一般式(2)で表される基で表される。

【0146】

本発明の2光子吸収化合物は水素結合性基を分子内に有することも好ましい。ここで水素結合性基とは、水素結合における水素を供与する基または水素を受容する基を表し、そのどちらの性質も有している基がより好ましい。

【0147】

また本発明の水素結合性基を有する化合物は溶液または固体状態にて水素結合性基同士の相互作用により会合的相互作用することが好ましく、分子内相互作用でも分子間相互作用でも良いが、分子間相互作用である方がより好ましい。

【0148】

本発明の水素結合性基としては、好ましくは、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONHR}^{11}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^{12}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{OR}^{13}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NHR}^{14}$ 、 $-\text{NHCO}\text{R}^{15}$ 、 $-\text{NR}^{16}\text{C}(\text{O})\text{NHR}^{17}$ のいずれかで表される。ここで、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基(好ましくは炭素原子数(以下C数という)1~20、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)、 $-\text{COR}^{18}$ または $-\text{SO}_2\text{R}^{19}$ を表し、 $R^{13} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す(以上好ましい例は R^{11} 、 R^{12} と同じ)。

【0149】

R^{11} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COR^{18}$ 基、または $-SO_2R^{19}$ 基を表し。その際 R^{18} 、 R^{19} としてはアルキル基またはアリール基が好ましい。

【0150】

R^{11} としてより好ましくは水素原子、アルキル基、または $-SO_2R^{19}$ 基を表し、最も好ましくは水素原子を表す。

【0151】

R^{12} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COR^{18}$ 基、または $-SO_2R^{19}$ 基を表し。その際 R^{18} 、 R^{19} としてはアルキル基またはアリール基が好ましい。

【0152】

R^{12} としてより好ましくは水素原子、アルキル基、または $-COR^{18}$ 基を表し、最も好ましくは水素原子を表す。

【0153】

R^{13} として好ましくは水素原子、アルキル基、またはアリール基を表し、より好ましくは水素原子を表す。

【0154】

R^{14} として好ましくは水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す。

【0155】

R^{15} として好ましくはアルキル基、またはアリール基を表す。

【0156】

R^{16} として好ましくは水素原子を表し、 R^{17} として好ましくは水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す。

【0157】

水素結合性基としてより好ましくは、 $-COOH$ 、 $-CONHR^{11}$ 、 $-SO_2NHR^{12}$ 、 $-NHCOR^{15}$ 、 $-NR^{16}C(O)NHR^{17}$ のいずれかであり、さらに好ましくは $-COOH$ 、 $-CONHR^{11}$ 、 $-SO_2NHR^{12}$ のいずれかであり、最も好ましくは $-COOH$ 、 $-CONH_2$ のいずれかである。

【0158】

本発明の2光子吸収化合物はモノマー状態で用いても良いが、会合状態で用いても良い。

【0159】

ここで、色素発色団同士が特定の空間配置に、共有結合又は配位結合、あるいは種々の分子間力（水素結合、ファン・デル・ワールス力、クーロン力等）などの結合力によって固定されている状態を、一般的に会合（又は凝集）状態と称している。

【0160】

本発明の2光子吸収化合物は、分子間会合状態で用いても、2光子吸収を行うクロモフォアを分子内に2個以上有し、それらが分子内会合状態にて2光子吸収を行う状態で用いても良い。

【0161】

参考のため、以下に会合体の説明を行う。会合体については、例えばジェイムス（James）編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」（The Theory of the Photographic Process）第4版、マクミラン出版社、1977年、第8章、第218～222頁、及び小林孝嘉著「J会合体（J-Aggregates）」ワールド・サイエンティフィック・パブリッシング社（World Scientific Publishing Co., Pte., Ltd.）1996年刊）などに詳細な説明がなされている。

【0162】

モノマーとは単量体を意味する。会合体の吸収波長の観点では、モノマー吸収に対して、吸収が短波長にシフトする会合体をH会合体（2量体は特別にダイマーと呼ぶ）、長波長にシフトする会合体をJ会合体と呼ぶ。

【0163】

会合体の構造の観点では、レンガ積み会合体において、会合体のずれ角が小さい場合はJ会合体と呼ばれるが、ずれ角が大きい場合はH会合体と呼ばれる。レンガ積み会合体については、ケミカル・フィジックス・レター (Chemical Physics Letters), 第6巻、第183頁 (1970年) に詳細な説明がある。また、レンガ積み会合体と同様な構造を持つ会合体として梯子または階段構造の会合体がある。梯子または階段構造の会合体については、Zeitschrift für Physikalische Chemie, 第49巻、第324頁、(1941年) に詳細な説明がある。

【0164】

また、レンガ積み会合体以外を形成するものとして、矢はず (Herringbone) 構造をとる会合体 (矢はず会合体と呼ぶことができる) などが知られている。

【0165】

矢はず (Herringbone) 会合体については、チャールズ・ライヒ (Charles Reich) 著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 第18巻、第3号、第335頁 (1974年) に記載されている。矢はず会合体は、会合体に由来する2つの吸収極大を持つ。

【0166】

会合状態を取っているかどうかは、前記の通りモノマー状態からの吸収 (吸収 λ_{\max} 、 ϵ 、吸収形) の変化により確認することができる。

【0167】

本発明の化合物は会合により短波長化 (H会合) しても長波長化 (J会合) してもその両方でもいずれでも良いが、J会合体を形成することがより好ましい。

【0168】

化合物の分子間会合状態は様々な方法に形成することができる。

【0169】

例えば溶液系では、ゼラチンのようなマトリックスを添加した水溶液 (例えばゼラチン 0.5wt%・化合物 10^{-4} M 水溶液)、KCl のような塩を添加した水溶液 (例えば KCl 5%・化合物 2×10^{-3} M 水溶液) に化合物を溶かす方法、良溶媒に化合物を溶かしておいて後から貧溶媒を加える方法 (例えば DMF-水系、クロロホルム-トルエン系等) 等が挙げられる。

【0170】

また膜系では、ポリマー分散系、アモルファス系、結晶系、LB膜系等の方法が挙げられる。

【0171】

さらに、バルクまたは微粒子 ($\mu\text{m} \sim \text{nm}$ サイズ) 半導体 (例えばハロゲン化銀、酸化チタン等)、バルクまたは微粒子金属 (例えば金、銀、白金等) に吸着、化学結合、または自己組織化させることにより分子間会合状態を形成させることもできる。カラー銀塩写真における、ハロゲン化銀結晶上のシアニン色素 J 会合吸着による分光増感はこの技術を利用したものである。

【0172】

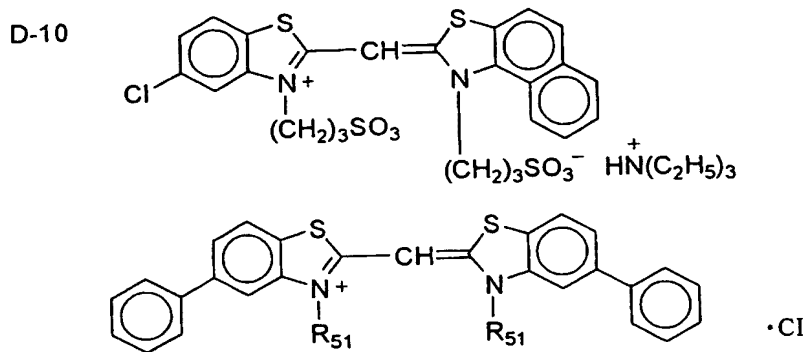
分子間会合に関与する化合物数は2個であっても、非常に多くの化合物数であっても良い。

【0173】

以下に、本発明で用いられる2光子吸収化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0174】

【化 1 2】

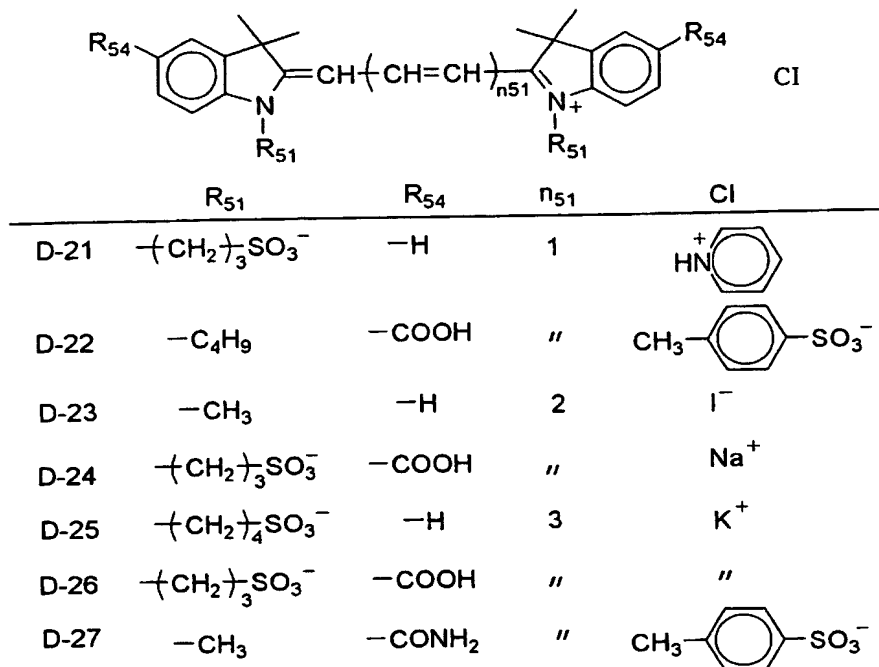


	R ₅₁	Cl
D-11	$-(CH_2)_3SO_3^-$	$HN(C_2H_5)_3^+$
D-12	$-C_2H_5$	$CH_3-C_6H_4-SO_3^-$
D-13	$-(CH_2)_4NH-C(=NH_2)-NH_2$	$(Br^-)_3$

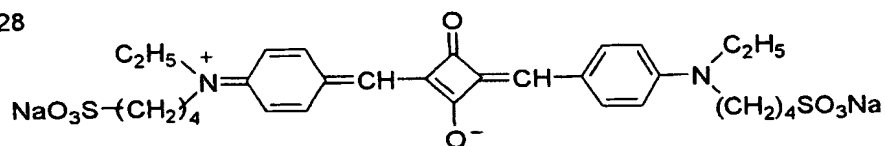
	R ₅₁	R ₅₃	n ₅₁	Cl
D-14	$-(CH_2)_3SO_3^-$	$-Cl$	1	Na^+
D-15	$-C_2H_5$	"	1	I^-
D-16	$-(CH_2)_4SO_3^-$	$-CF_3$	"	K^+
D-17	"	$-CN$	"	$HN(C_2H_5)_3^+$
D-18	"	$-Cl$	2	
D-19	$-(CH_2)_3SO_3^-$	$-CN$	"	"
D-20	$-C_2H_5$	"	"	$CH_3-C_6H_4-SO_3^-$

【0 1 7 6】

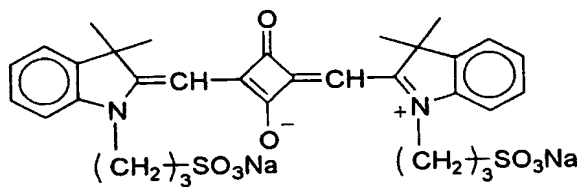
【化 13】



D-28

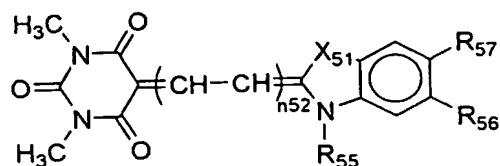


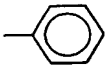
D-29

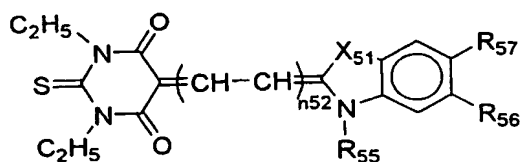


【0177】

【化14】



	R ₅₅	R ₅₆	R ₅₇	X ₅₁	n ₅₂
D-30	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^- \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-Cl	-H	-O-	1
D-31	-C ₂ H ₅	-H	-COOH	"	2
D-32	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$		-H	"	"
D-33	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3^- \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-CH ₃	-CH ₃	-S-	"
D-34	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^- \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-H	-H	-C(CH ₃) ₂ -	"
D-35	-CH ₃	"	"	"	"
D-36	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3\text{Na}$	"	-COOH	"	"
D-37	-CH ₃	"	-CONH ₂	"	"
D-38	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^- \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	"	-H	"	3



	R ₅₅	R ₅₆	R ₅₇	X ₅₁	n ₅₂
D-39	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^- \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-Cl	-H	-S-	1
D-40	-C ₂ H ₅	-H	-CONH ₂	-O-	2
D-41	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3^- \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-CH ₃	-CH ₃	-S-	"
D-42	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3^- \text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-H	-H	-C(CH ₃) ₂ -	"
D-43	$\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{SO}_3\text{Na}$	"	-COOH	"	"
D-44	-CH ₃	"	-CONH ₂	"	"
D-45	"	"	"	"	3

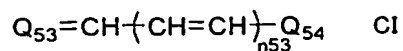
【0178】

【化15】

	Q ₅₁	Q ₅₂	n ₅₁
D-46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^+ \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2
D-47	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$	1
D-48	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^+ \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1
D-49	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^+ \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2
D-50	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^+ \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2
D-51	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_2$	"	2
D-52	$\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{K}$	3
D-53	$\text{KO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$	3
D-54	$\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{K}$	3
D-55	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^+ \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2

【0179】

【化 16】



	Q_{53}	Q_{54}	n_{53}	Cl
D-56			2	H^+
D-57			1	$\text{HN}^+ \text{C}_6\text{H}_5$
D-58	“	“	2	$\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
D-59			2	H^+
D-60			1	$\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
D-61			2	H^+
D-62			2	$\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
D-63			2	“
D-64			2	H^+

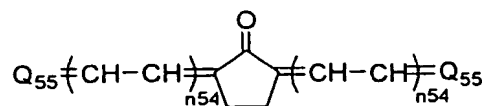
【0180】

【化 18】

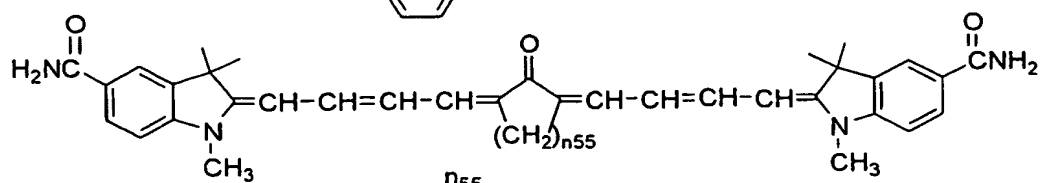
	$Q_{55} \left(\text{CH} - \text{CH} \right)_{n_{54}} \text{C}(=\text{O}) \text{C}(\text{CH}_3)_2 \left(\text{CH} - \text{CH} \right)_{n_{54}} Q_{55}$	
	$\begin{array}{c} Q_{55} \\ \hline \end{array}$	n_{54}
D-73		2
D-74		1
D-75		1
D-76		2
D-77		2
D-78		2
D-79		2
D-80		2
D-81		2
D-82		2

【0182】

【化 19】



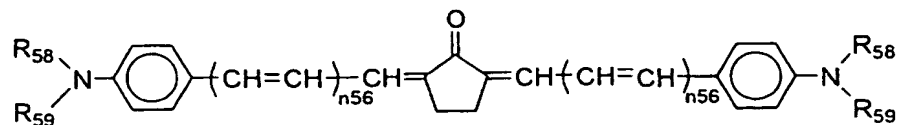
	Q_{55}	n_{54}
D-83		2
D-84		1
D-85		1
D-86		1
D-87		1
D-88		1
D-89		1



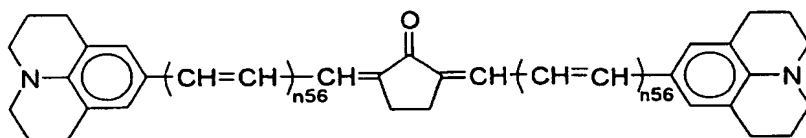
	n_{55}
D-90	0
D-91	1
D-92	3

【0183】

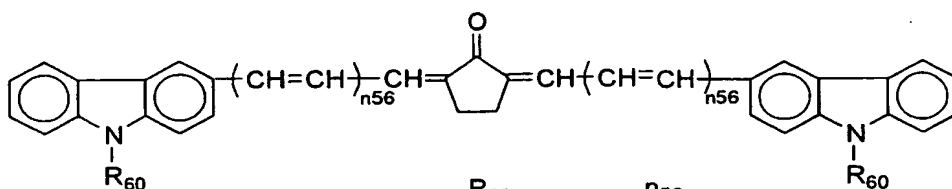
【化20】



	R ₅₈	R ₅₉	n ₅₆
D-93	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	0
D-94	-CH ₃	-CH ₃	1
D-95	"	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	4
D-96	"	-CH ₃	2
D-97	"	-COOH	"
D-98	"	-CH ₃	3
D-99			2

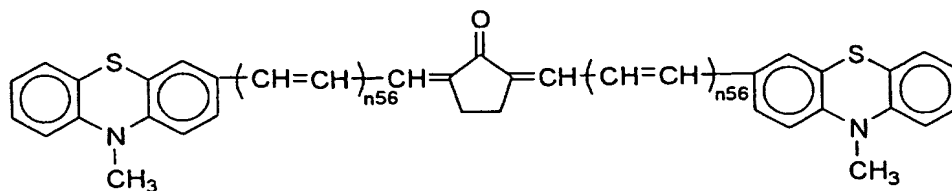


	n ₅₆
D-100	1
D-101	2
D-102	3

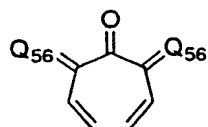


	R ₆₀	n ₅₆
D-103	-C ₂ H ₅	0
D-104	"	1
D-105	"	2
D-106	-CH ₂ COOH	"
D-107	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	"

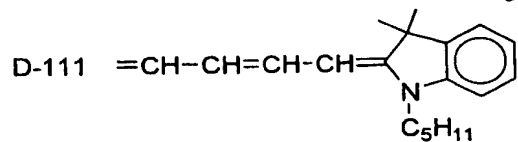
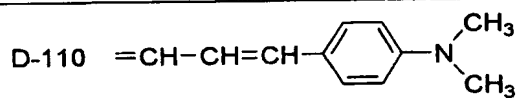
【化 21】



	n_{56}
D-108	1
D-109	2

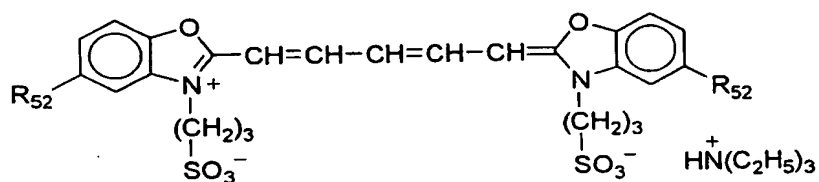
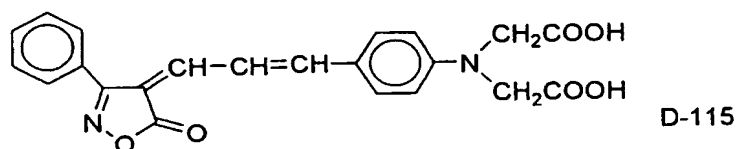
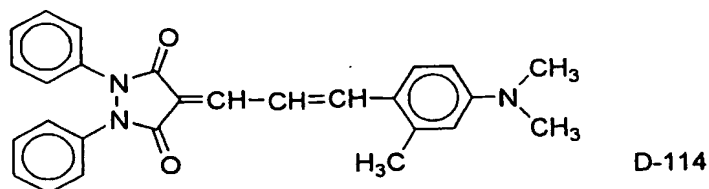
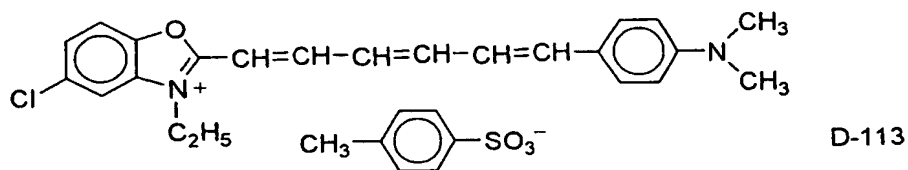
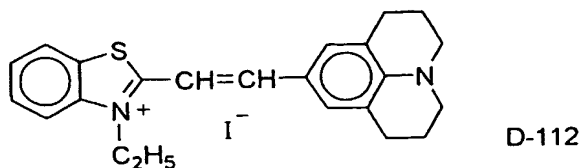


Q_{56}

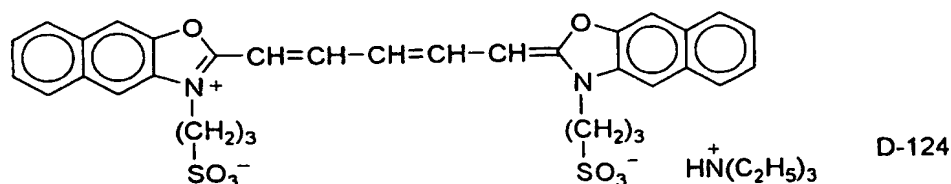
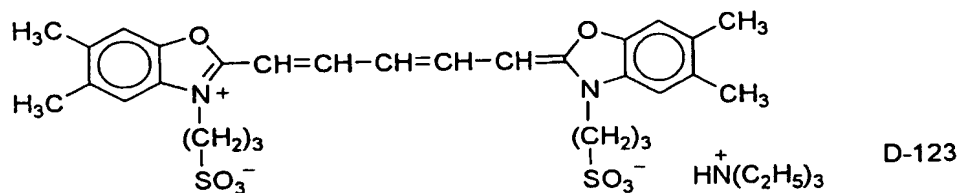


【0185】

【化 2 2】

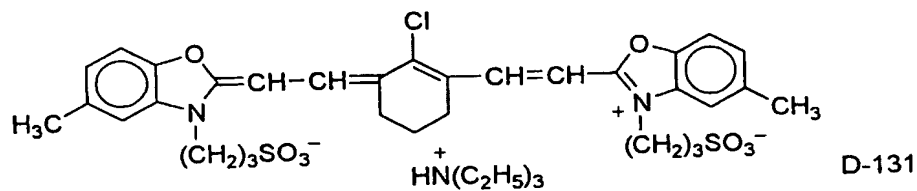
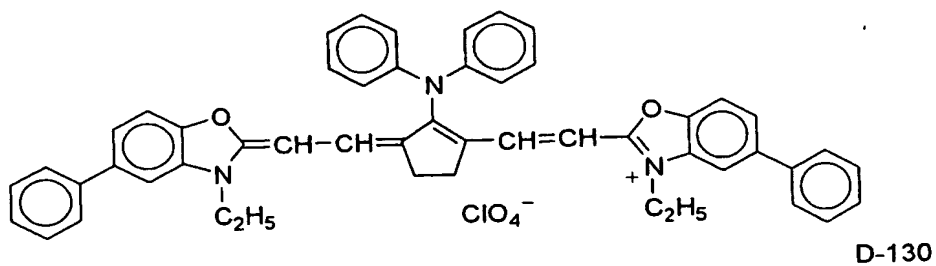
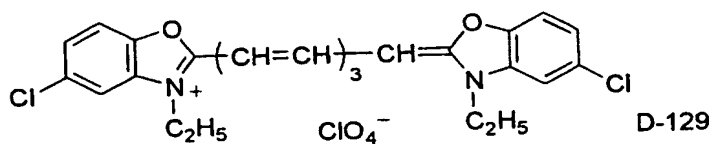
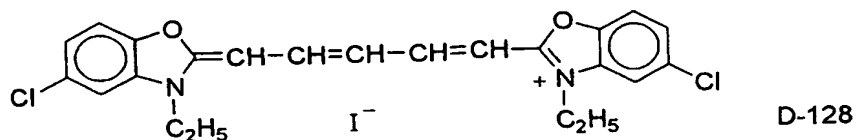
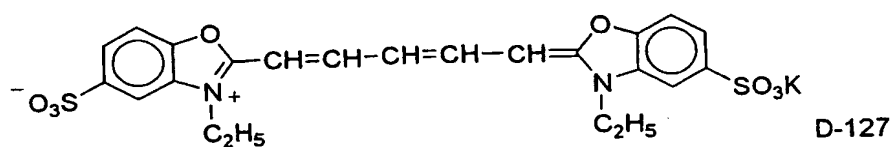
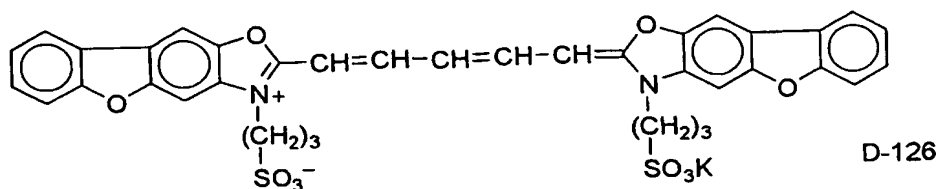
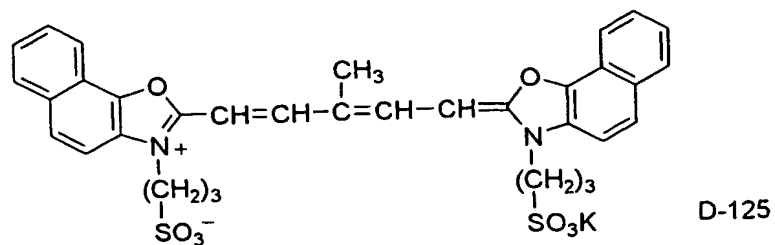


R_{52}			
D-116	-F	D-120	H
D-117	-Cl	D-121	
D-118	-Br	D-122	
D-119	-I		



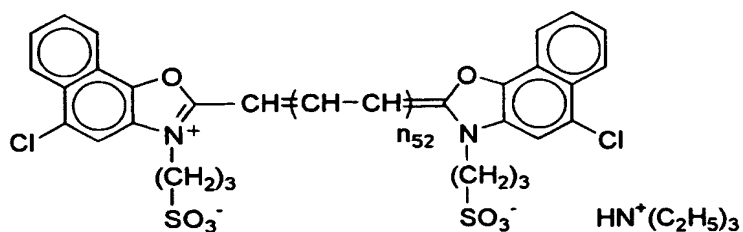
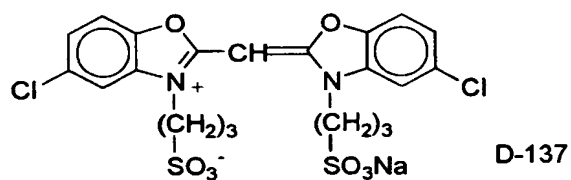
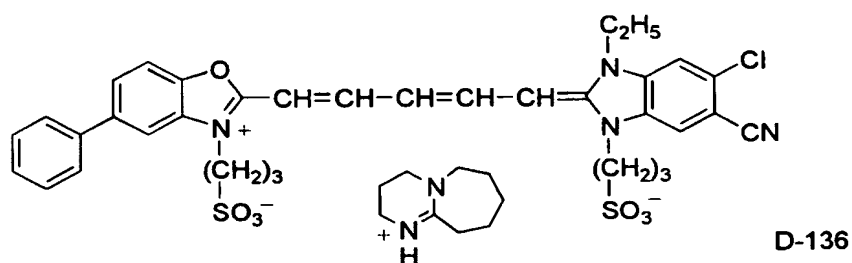
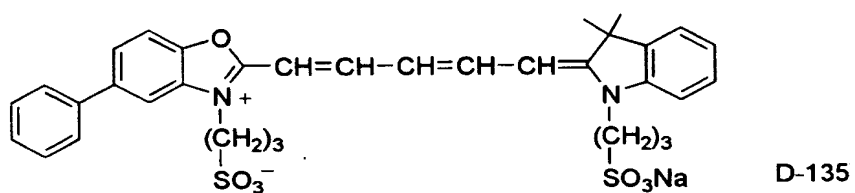
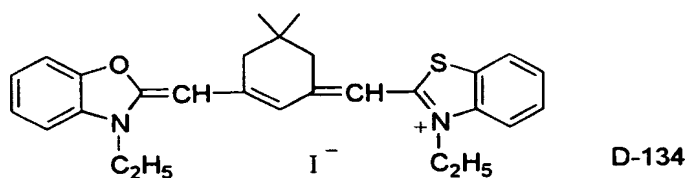
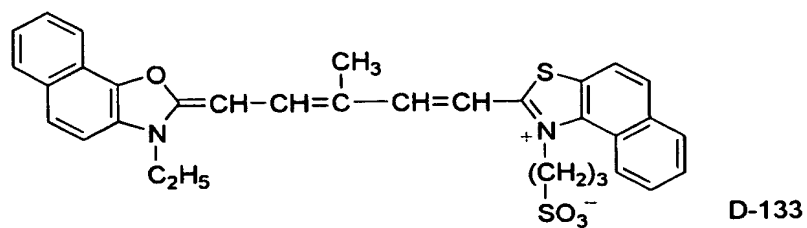
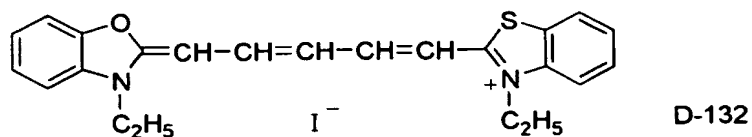
【0186】

【化 23】



【0187】

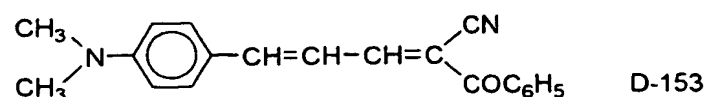
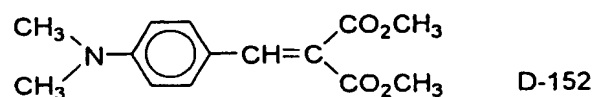
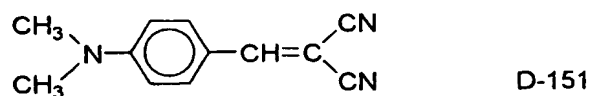
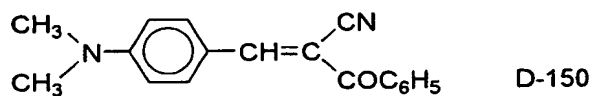
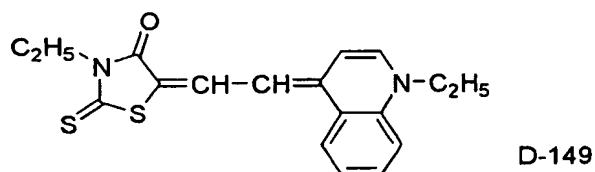
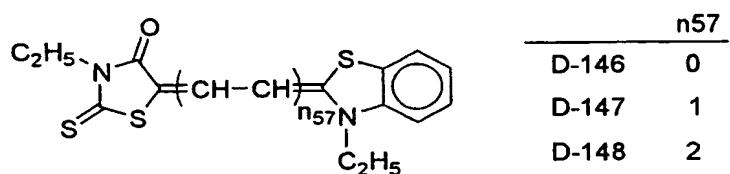
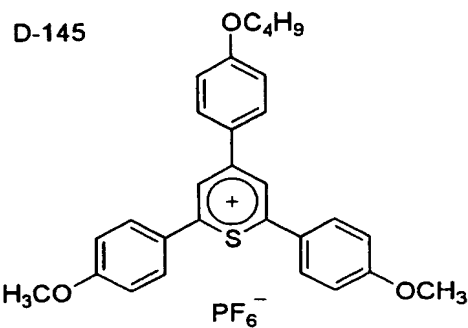
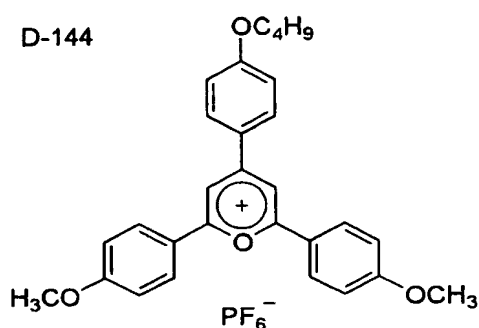
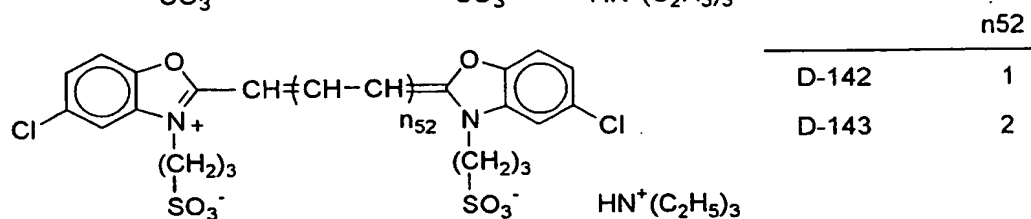
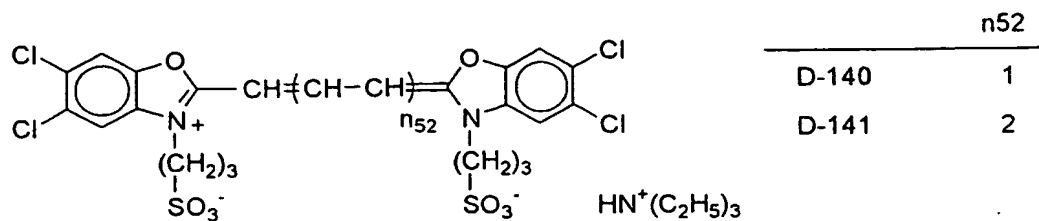
【化 2 4】



【0188】

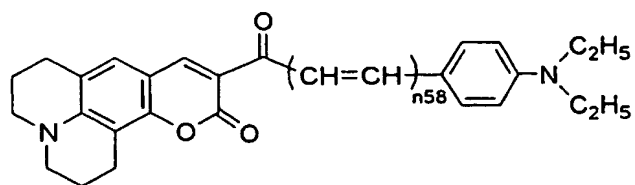
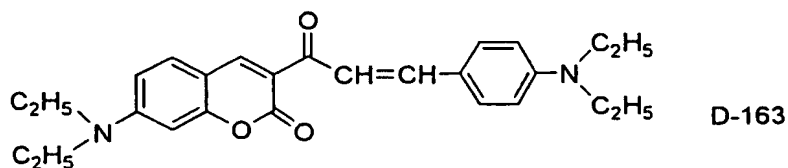
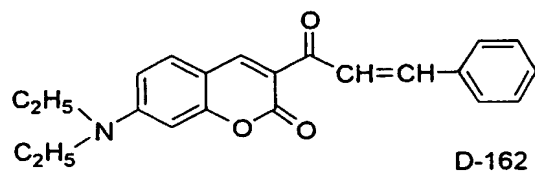
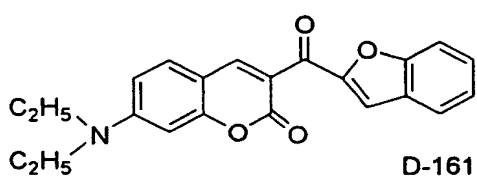
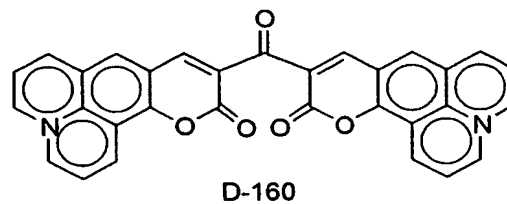
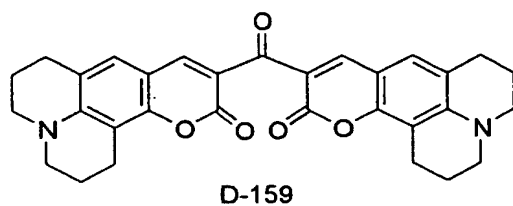
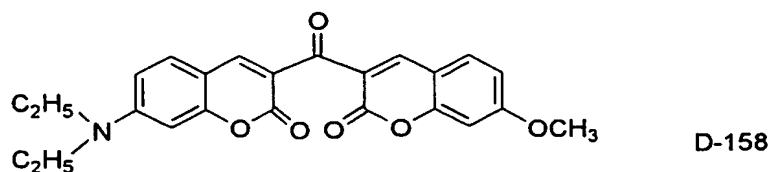
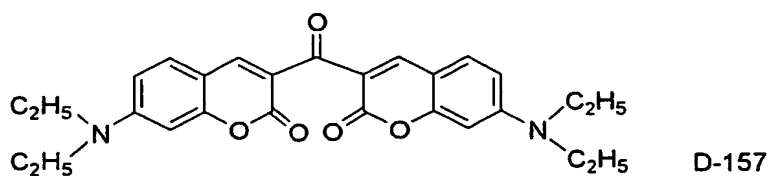
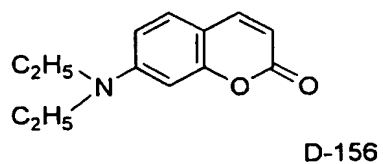
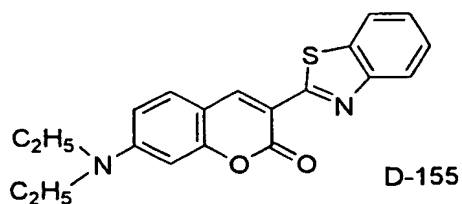
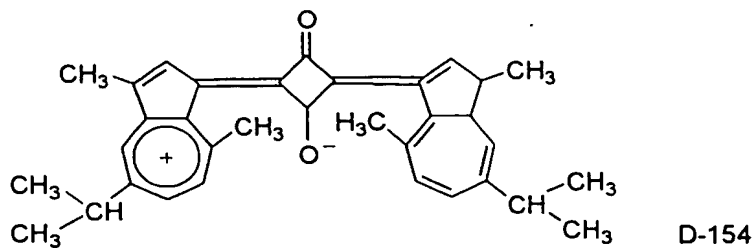
	n52
D-138	1
D-139	2

【化 25】



【0189】

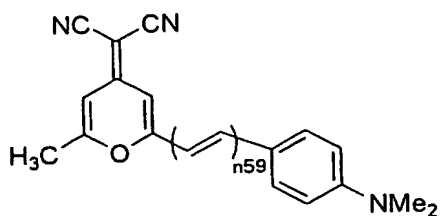
【化 26】



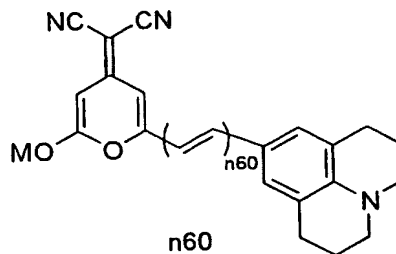
	n58
D-164	2
D-165	3
D-166	4

【0190】

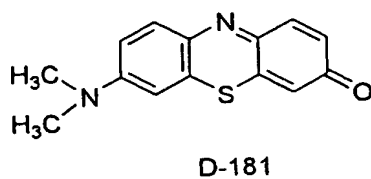
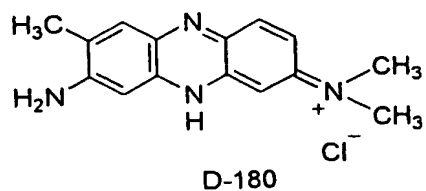
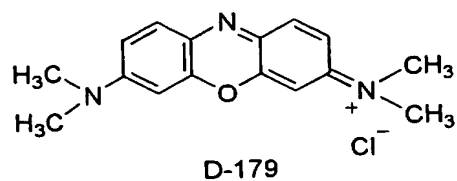
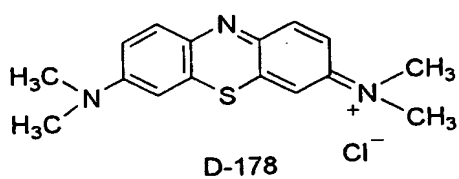
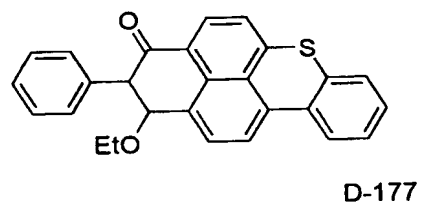
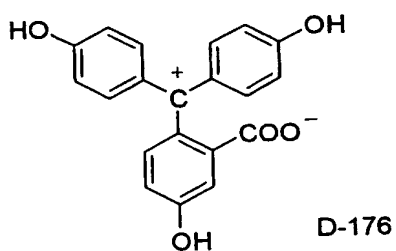
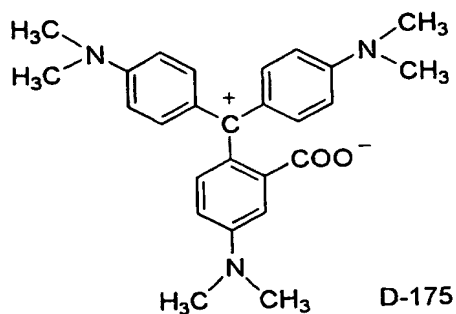
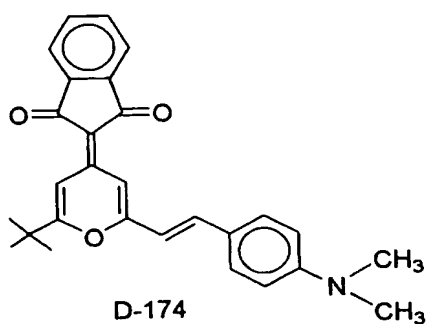
【化 27】



	n59
D-167	1
D-168	2
D-169	3
D-170	4

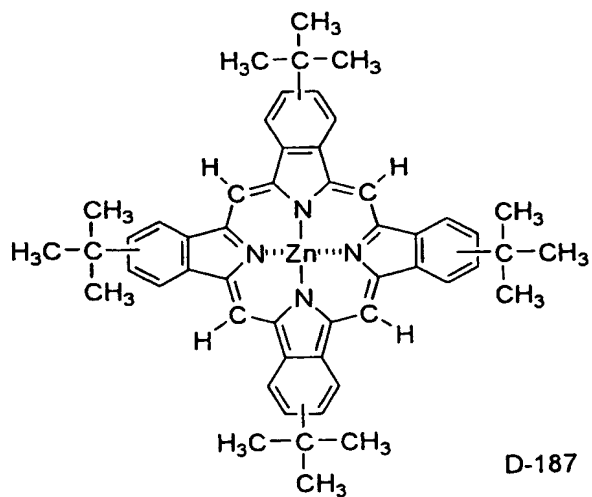
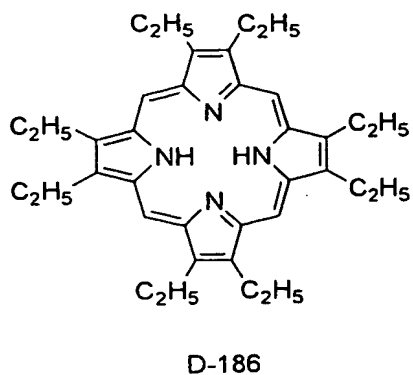
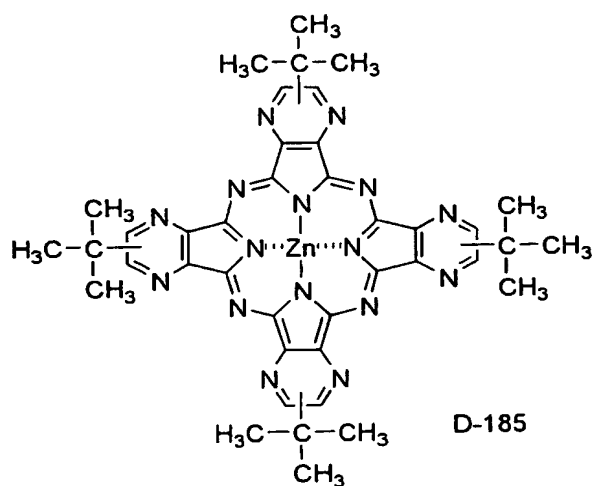
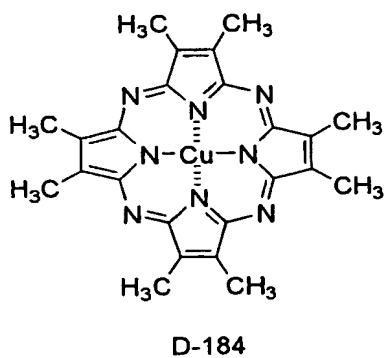
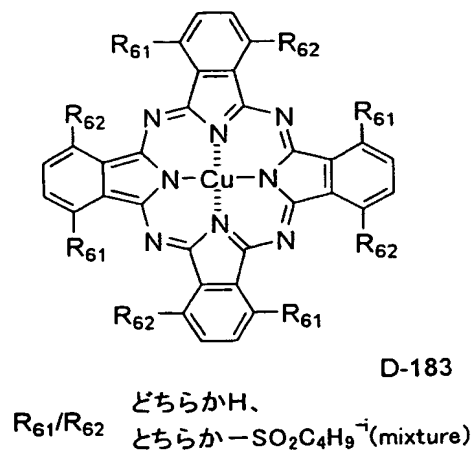
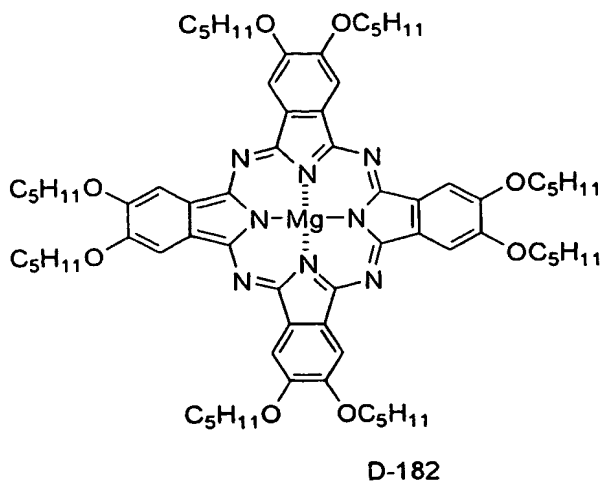


	n60
D-171	1
D-172	2
D-173	3



【0191】

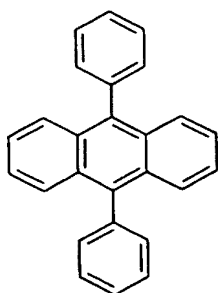
【化 28】



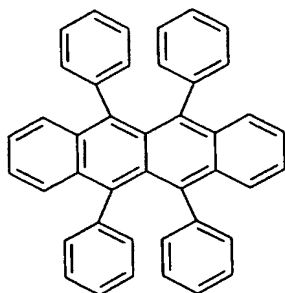
【0192】

【化 29】

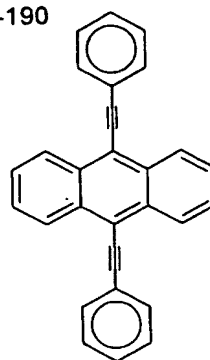
D-188



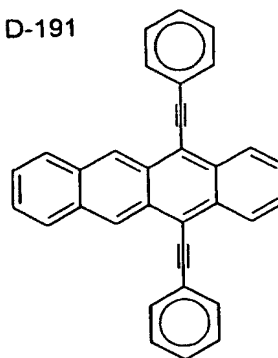
D-189



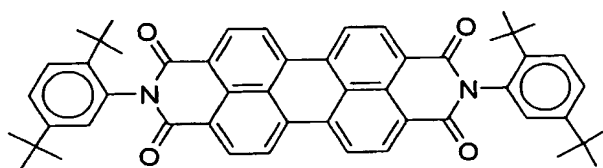
D-190



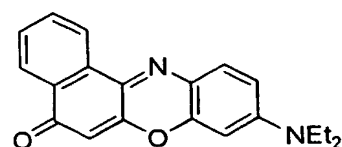
D-191



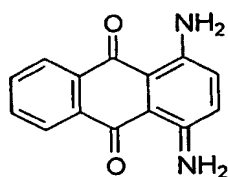
D-192



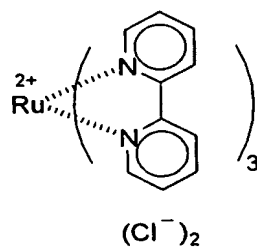
D-193



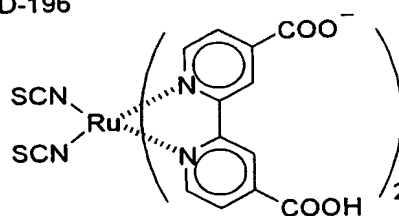
D-194



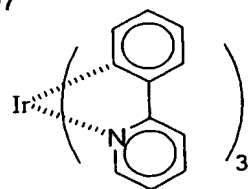
D-195



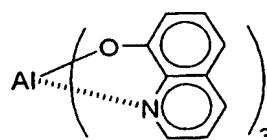
D-196



D-197



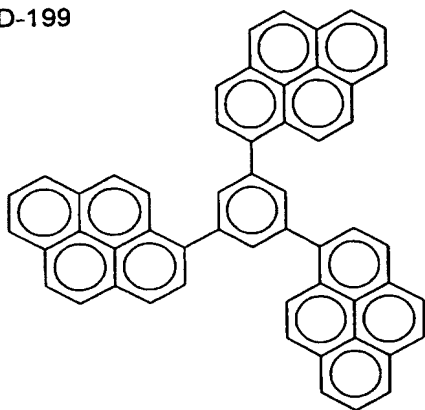
D-198



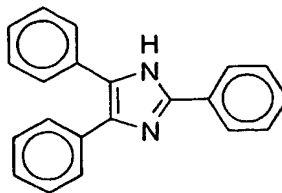
【0193】

【化 30】

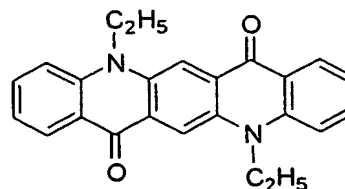
D-199



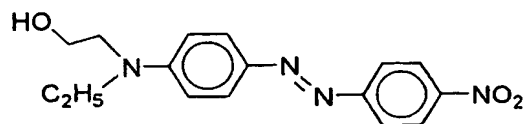
D-200



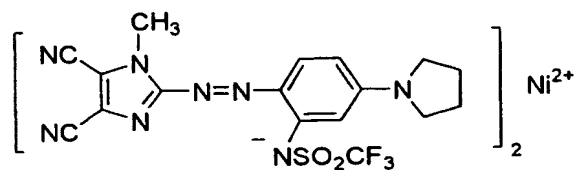
D-201



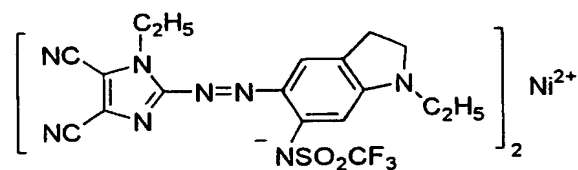
D-202



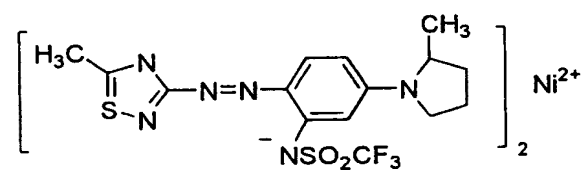
D-203



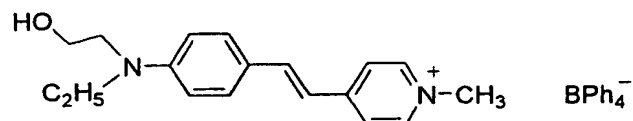
D-204



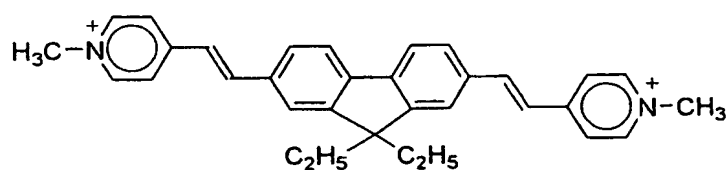
D-205



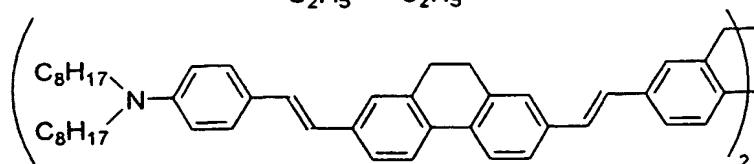
D-206



D-207



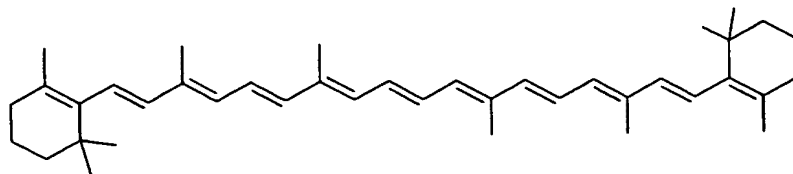
D-208



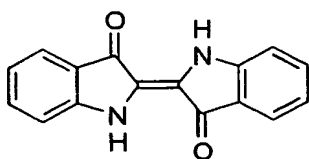
【 0 1 9 4 】

【化 3 1】

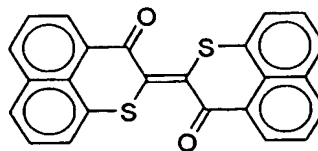
D-209



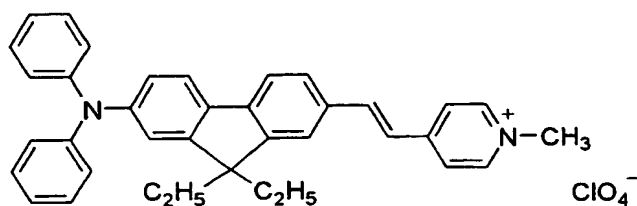
D-210



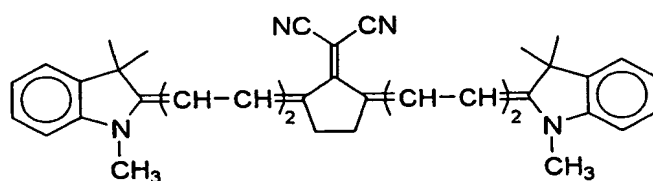
D-211



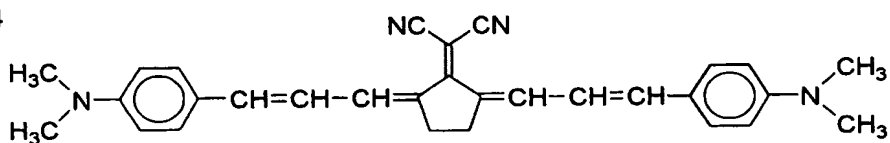
D-212



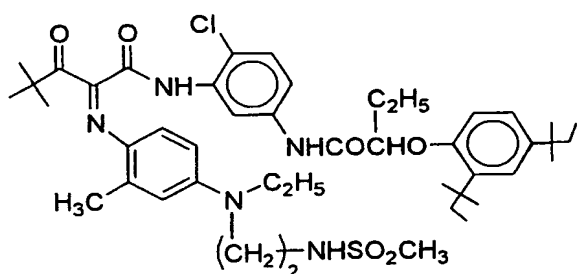
D-213



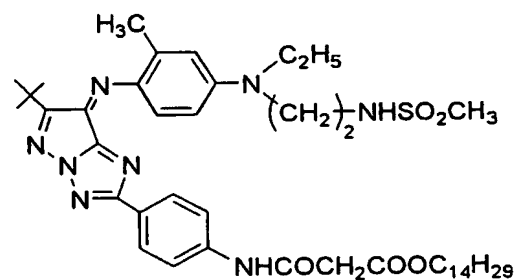
D-214



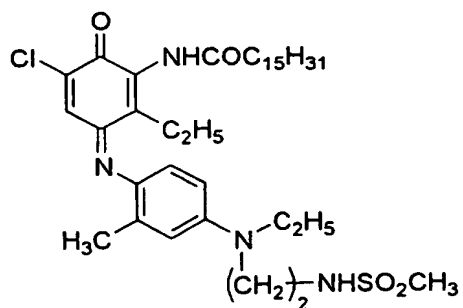
D-215



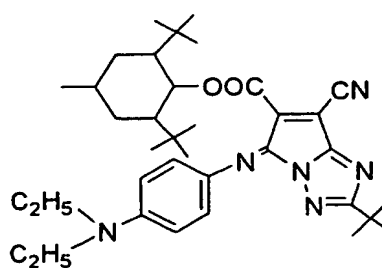
D-216



D-217

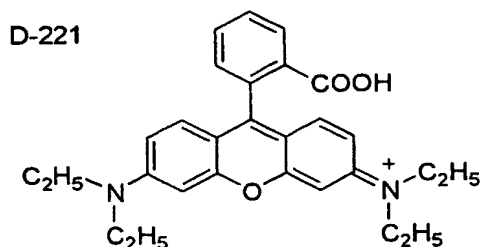
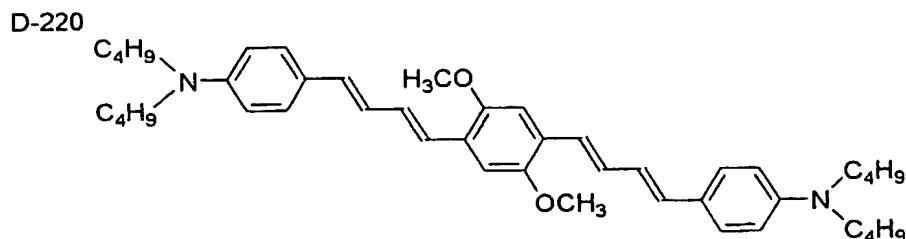
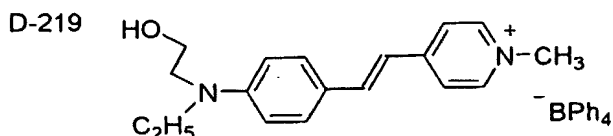


D-218



【 0 1 9 5 】

【化 3 2】



次に本発明の 2 光子吸収光記録材料における重合開始剤について詳しく説明する。

【0196】

本発明の重合開始剤とは、2 光子吸収化合物の 2 光子吸収により生じた励起状態からエネルギー移動または電子移動（電子を与えるまたは電子を受ける）を行うことによりラジカルまたは酸（ブレンステッド酸またはルイス酸）、塩基（ブレンステッド塩基またはルイス塩基）を発生し、重合性化合物の重合を開始することができる化合物のことである。

【0197】

本発明の重合開始剤は好ましくは、ラジカルを発生して重合性化合物のラジカル重合を開始することができるラジカル重合開始剤と、ラジカルを発生することなく酸のみ発生して重合性化合物のカチオン重合のみを開始することができるカチオン重合開始剤と、ラジカル及び酸を両方発生して、ラジカル及びカチオン重合両方を開始することができる重合開始剤、塩基を発生してアニオン重合を開始できるアニオン重合開始剤のいずれかである。

【0198】

まず、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤及びその両方を開始することができる開始剤について説明する。

【0199】

本発明の重合開始剤としては好ましくは、以下の 14 個の系が挙げられる。なお、これらの重合開始剤は、必要に応じて任意の比率で 2 種以上の混合物として用いてもよい。

- 1) ケトン系重合開始剤
- 2) 有機過氧化物系重合開始剤
- 3) ビスイミダゾール系重合開始剤
- 4) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤
- 5) ジアゾニウム塩系重合開始剤
- 6) ジアリールヨードニウム塩系重合開始剤
- 7) スルホニウム塩系重合開始剤
- 8) ホウ酸塩系重合開始剤
- 9) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 10) スルホニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤

- 11) カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 12) アニオン性2光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤
- 13) 金属アレーン錯体系重合開始剤
- 14) スルホン酸エステル系重合開始剤

以下に好ましい上記の系について具体的に説明していく。

1) ケトン系重合開始剤

ケトン系重合開始剤としては、好ましくは芳香族ケトン、芳香族ジケトン等が挙げられる。

【0200】

好ましい例としては例えば、ベンゾフェノン誘導体（例えばベンゾフェノン、ミヒラーズケトン）、ベンゾイン誘導体（例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -アリルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン）、アセトイン誘導体（アセトイン、ピバロイン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）、アシロインエーテル誘導体（例えばジエトキシアセトフェノン）、 α -ジケトン誘導体（ジアセチル、ベンジル、4,4'-ジメトキシベンジル、ベンジルジメチルケタール、2,3-ボルナンジオン（カンファークノン）、2,2,5,5-テトラメチルテトラヒドロ-3,4-フラン酸（イミダゾールトリオン））、キサトン誘導体（例えばキサントン）、チオキサントン誘導体（例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン）、ケトクマリン誘導体等が挙げられる。

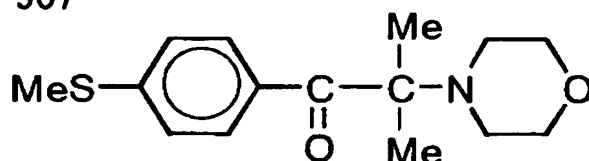
【0201】

市販品としては例えば、チバガイギー社より市販されている下記式で表されるイルガキュア-184、651、907等が挙げられる。

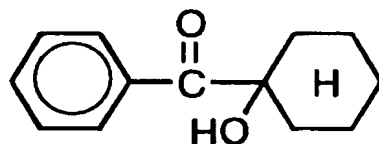
【0202】

【化33】

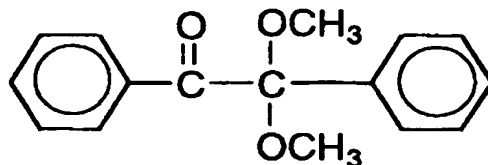
イルガキュア907



イルガキュア184



イルガキュア651



また、好ましい例としてキノン系重合開始剤（例えば、9,10-アンスラキノン、1-クロロアンスラキノン、2-クロロアンスラキノン、2-メチルアンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、2-*t*-ブチルアンスラキノン、オクタメチルアンスラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナンスレンキノン、1,2-ベンズアンスラキノン、2,3-ベンズアンスラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジクロロ

ナフトキノン、1,4-ジメチルアンスラキノン、2,3-ジメチルアンスラキノン、2-フェニルアンスラキノン、2,3-ジメチルアンスラキノン、アンスラキノンアルファースルホン酸のナトリウム塩、3-クロロ-2-メチルアンスラキノン、レテネキノン、7,8,9,10-テトラヒドロナフタセンキノン、並びに1,2,3,4-テトラヒドロベンズ(a)アンスラセン-7,12-ジオン)も挙げられる。

2) 有機過酸化物系重合開始剤

好ましい例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、特開昭59-189340号公報および特開昭60-76503号公報記載の3,3',4,4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどが挙げられる。

3) ビスイミダゾール系重合開始剤

ビスイミダゾール系重合開始剤にて好ましいのは、ビス(2,4,5-トリフェニル)イミダゾール誘導体であり、例えばビス(2,4,5-トリフェニル)イミダゾール、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス(m-メトキシフェニル)-イミダゾールダイマー(CDM-HABI)、1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル(o-C1-HABI)、1H-イミダゾール、2,5-ビス(o-クロロフェニル)-4-[3,4-ジメトキシフェニル]-ダイマー(TCTM-HABI)などが挙げられる。

【0203】

ビスイミダゾール系重合開始剤は水素供与体と共に用いられることが好ましい。水素供与体として好ましくは、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、などが挙げられる。

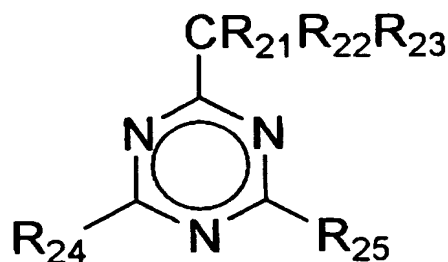
4) トリハロメチル置換トリアジン系酸発生剤

トリハロメチル置換トリアジン系酸発生剤は好ましくは以下の一般式(11)にて表される。

【0204】

【化34】

一般式(11)



一般式(11)中、R₂₁、R₂₂、R₂₃はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、好ましくは塩素原子を表す。R₂₄、R₂₅はそれぞれ独立に水素原子、-CR₂₁R₂₂R₂₃、その他の置換基を表す。

【0205】

置換基として好ましい例は例えば、アルキル基(好ましくはC数1~20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、1,3-ブタジエニル)、シクロアルキル基(好ましくはC数3~20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)、アルキニル基(好ましくはC数2~20、例えば、エチニル、2-プロピニル、1,3-ブタジイニル、2-

フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、アミノ基(好ましくはC数0~20、例えば、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、アニリノ)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、アシル基(好ましくはC数1~20、例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、アルコキシ基(好ましくはC数1~20、例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくはC数6~26、例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ)、アルキルチオ基(好ましくはC数1~20、例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(好ましくはC数1~20、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくはC数6~20、例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、スルファモイル基(好ましくはC数0~20、例えばスルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、カルバモイル基(好ましくはC数1~20、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、アシルアミノ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、イミノ基(好ましくはC数2~20、例えばフタルイミノ)、アシルオキシ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニル基(好ましくはC数2~20、例えば、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)、またはカルバモイルアミノ基(好ましくはC数1~20、例えばカルバモイルアミノ、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0206】

R₂₄は好ましくは-CR₂₁R₂₂R₂₃を、より好ましくは-CCl₃基を表し、R₂₅は好ましくは、-CR₂₁R₂₂R₂₃、アルキル基、アルケニル基、またはアリール基である。

【0207】

トリハロメチル置換トリアジン系酸発生剤の具体例としては、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4'-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4'-トリフルオロメチルフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1,3,5-トリアジン、2-(4'-メトキシ-1'-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンなどが例示される。好ましい例として、英国特許1388492号および特開昭53-133428号公報記載の化合物も挙げられる。

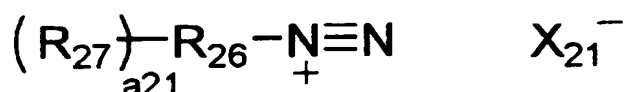
5) ジアゾニウム塩系酸発生剤

ジアゾニウム塩系酸発生剤は好ましくは以下の一般式(12)にて表される。

【0208】

【化35】

一般式(12)



R₂₆はアリール基またはヘテロ環基を表し、好ましくはアリール基であり、より好ましくはフェニル基である。

【0209】

R_{27} は置換基を表し（以上置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた置換基の例に同じ）、 a_{21} は0～5の整数を表し、好ましくは0～2の整数を表す。 a_{21} が2以上の時、複数の R_{27} は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良い。

【0210】

X_{21}^- は、 HX_{21} が pK_a 4以下（水中、25℃）、好ましくは3以下、より好ましくは2以下の酸となる陰イオンで、好ましくは例えば、クロリド、プロミド、ヨージド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、パークロレート、トリフルオロメタンスルホネート、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、メタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トシレート、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどである。

【0211】

ジアゾニウム系酸発生剤の具体例としては例えば、ベンゼンジアゾニウム、4-メトキシジアゾニウム、4-メチルジアゾニウムの上記 X_{21}^- 塩などが挙げられる。

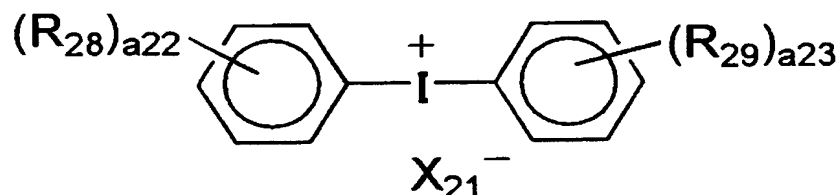
6) ジアリアルヨードニウム塩系酸発生剤

ジアリアルヨードニウム塩系酸発生剤は好ましくは以下の一般式（13）にて表される。

【0212】

【化36】

一般式(13)



一般式（13）中、 X_{21}^- は一般式（12）と同義である。 R_{28} 、 R_{29} はそれぞれ独立に置換基を表し（以上置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた置換基の例に同じ）、好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、またはニトロ基を表す。

【0213】

a_{22} 、 a_{23} はそれぞれ独立に0～5の整数を表し、好ましくは0～1の整数を表す。 a_{21} が2以上の時、複数の R_{28} 、 R_{29} は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良い。

【0214】

ジアリアルヨードニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4, 4'-ジクロロジフェニルヨードニウム、4, 4'-ジメトキシジフェニルヨードニウム、4, 4'-ジメチルジフェニルヨードニウム、4, 4'-ジ-*t*-ブチルジフェニルヨードニウム、4, 4'-ジ-*t*-アミルジフェニルヨードニウム、3, 3'-ジニトロジフェニルヨードニウム、フェニル（*p*-メトキシフェニル）ヨードニウム、フェニル（*p*-オクチルオキシフェニル）ヨードニウム、ビス（*p*-シアノフェニル）ヨードニウムなどのクロリド、プロミド、ヨージド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、パークロレート、トリフルオロメタンスルホネート、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、メタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トシレート、テトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、パーフルオロブタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどが挙げられる。

【0215】

また、「マクロモレキュールス (Macromolecules)」、第10巻、p1307 (1977年) に記載の化合物、特開昭58-29803号公報、特開平1-287105号公報、特願平3-5569号に記載されているようなジアリールヨードニウム塩類も挙げられる。

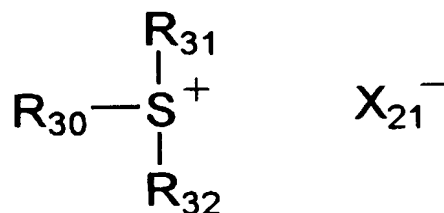
7) スルホニウム塩系酸発生剤

スルホニウム塩系酸発生剤は好ましくは以下の一般式 (14) にて表される。

【0216】

【化37】

一般式(14)



一般式 (14) 中、 X_{21}^{-} は一般式 (12) と同義である。 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、ヘテロ環基 (以上好ましい例は R_{24} に同じ) を表し、好ましくは、アルキル基、フェナシル基、またはアリール基を表す。

【0217】

スルホニウム塩系酸発生剤の具体例としては、トリフェニルスルホニウム、ジフェニルフェナシルスルホニウム、ジメチルフェナシルスルホニウム、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム、4-ターシャリーブチルトリフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-フェニルチオトリフェニルスルホニウム、ビス-1-(4-(ジフェニルスルホニウム)フェニル)スルフィドなどのスルホニウム塩のクロリド、プロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、パークロレート、トリフルオロメタンスルホネート、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、メタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トシレート、テトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、パーフルオロブタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどが例示される。

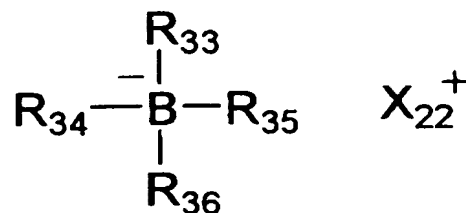
8) ホウ酸塩系重合開始剤

ホウ酸塩系重合開始剤は好ましくは以下の一般式 (15) にて表される。

【0218】

【化38】

一般式(15)



一般式 (15) 中、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、またはアリール基を表し (以上好ましい例は R_{24} に同じ)、好ましくはアルキル基またはアリール基である。ただし、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} の全てが同時にアリール基となることはない。 X_{22}^{+} は陽イオンを表す。

【0219】

より好ましくは R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} はそれぞれ独立にアリール基であり、 R_{36} がアルキル基であり、最も好ましくは R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} は全てフェニル基であり、 R_{36} は n -ブチル基である。

【0220】

ホウ酸塩系重合開始剤の具体例としては、テトラブチルアンモニウム n -ブチルトリフェニルボレート、テトラメチルアンモニウム sec -ブチルトリフェニルボレートなどが挙げられる。

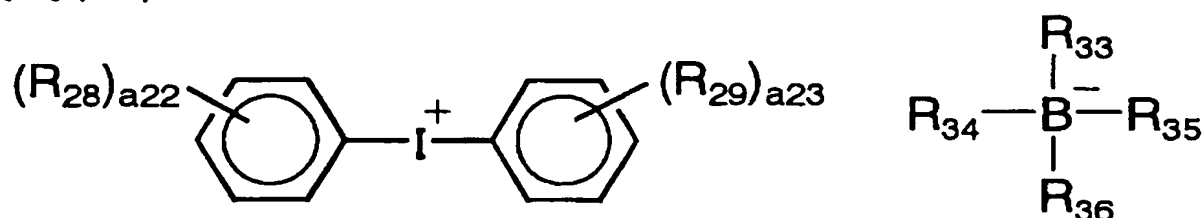
9) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤

ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体塩系重合開始剤は好ましくは以下の一般式(16)にて表される化合物である。

【0221】

【化39】

一般式(16)



一般式(16)中、 R_{28} 、 R_{29} 、 a_{22} 、 a_{23} は一般式(13)と同義であり、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} は一般式(15)と同義である。

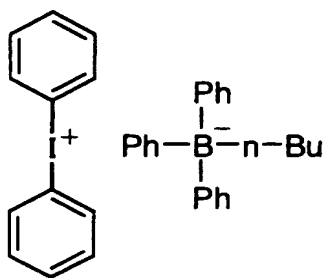
【0222】

ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体塩系重合開始剤の具体例としては以下に示すI-1～I-3が挙げられる。

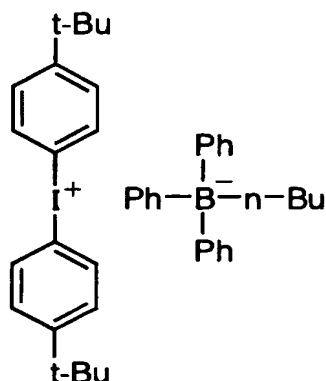
【0223】

【化40】

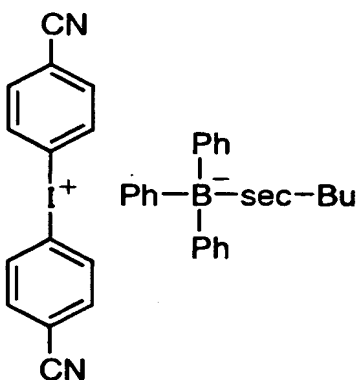
I-1



I-2



I-3



さらに、特開平3-704号公報記載のジフェニルヨードニウム(n -ブチル)トリフ

エニルボレートなどのヨードニウム有機ホウ素錯体も好ましい例として挙げられる。

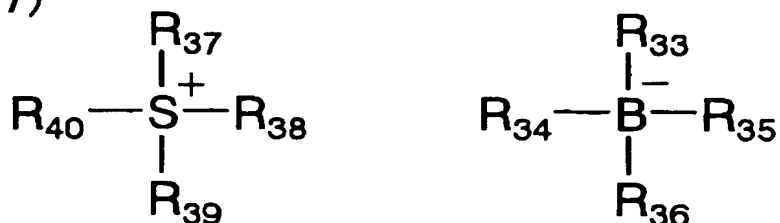
10) スルホニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤

スルホニウム有機ホウ素錯体塩系重合開始剤は好ましくは以下の一般式(17)にて表される。

【0224】

【化41】

一般式(17)



一般式(17)中、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} は一般式(15)と同義である。 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはアミノ基であり(以上好ましい例は R_{24} に同じ)、より好ましくはアルキル基、フェニル基、アリール基、またはアルケニル基である。 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は互いに連結して環を形成しても良い。 R_{40} は酸素原子もしくは孤立電子対を表す。

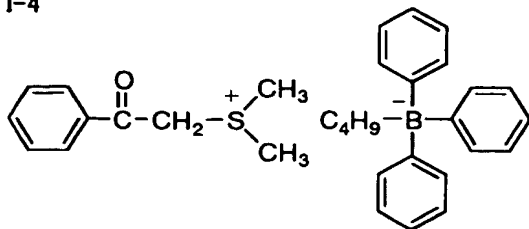
【0225】

スルホニウム有機ホウ素錯体塩系重合開始剤の具体例としては以下に示すI-4～I-10が挙げられる。

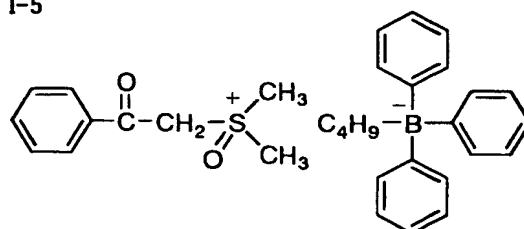
【0226】

【化 4 2】

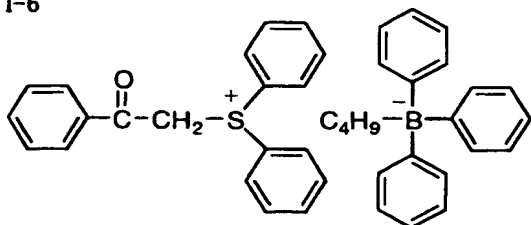
I-4



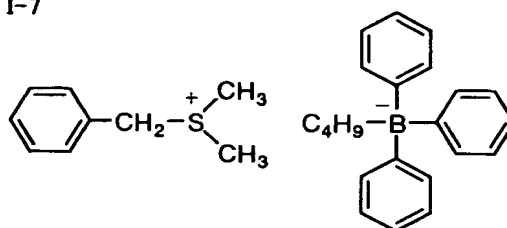
I-5



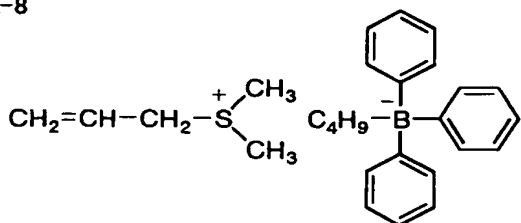
I-6



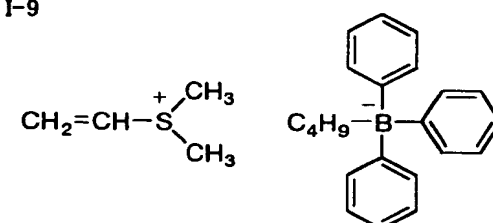
I-7



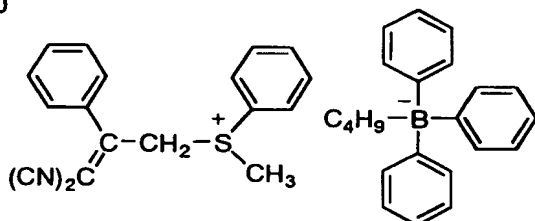
I-8



I-9



I-10



さらに、特開平5-255347号、特開平5-213861号記載のスルホニウム有機ホウ素錯体も好ましい例として挙げられる。

11) カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤

本発明の重合開始剤がカチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤の場合は、そのカチオン性2光子吸収化合物が本発明の2光子吸収化合物の役割を行っても良い。

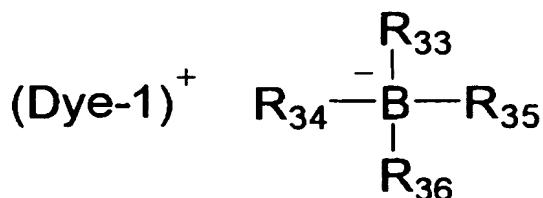
【0227】

カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤は好ましくは一般式(18)にて表される。

【0228】

【化 4 3】

一般式(18)



一般式(18)中、(Dye-1)⁺はカチオン性2光子吸収化合物であり、好ましい例としては、先述した2光子吸収化合物の中のカチオン性の2光子吸収化合物である。例えばシ

アニン色素、メロシアニン色素が好ましく、シアニン色素がより好ましい。R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆は一般式(15)と同義である。

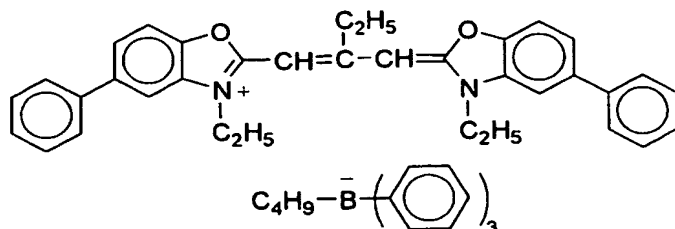
【0229】

カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤の具体例としては例えば、以下に示すI-11、I-12、I-13、I-14等が挙げられる。

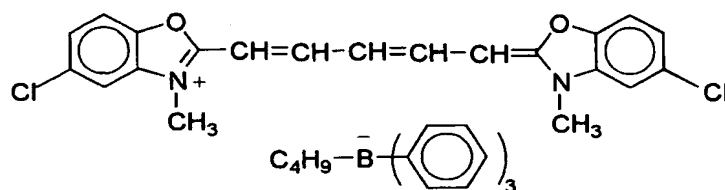
【0230】

【化44】

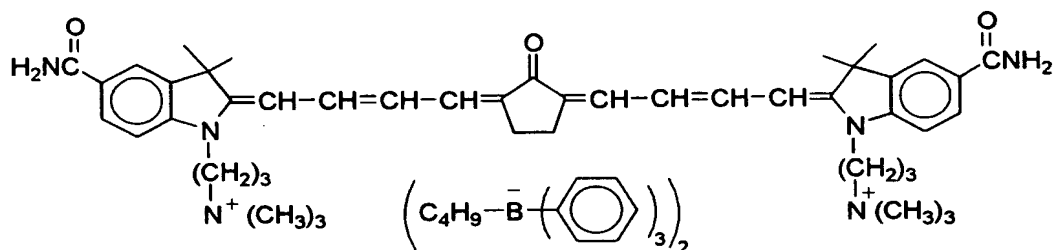
I-11



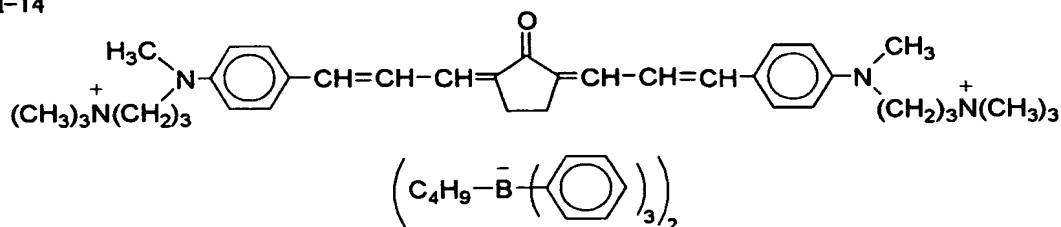
I-12



I-13



I-14



また、特開昭62-143044号、62-150242号公報に記載の陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体も具体例として挙げられる。

12) アニオン性2光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤

本発明の重合開始剤がアニオン性2光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤の場合は、そのアニオン性2光子吸収化合物が本発明の2光子吸収化合物の役割を行っても良い。

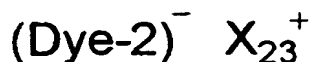
【0231】

アニオン性2光子吸収化合物オニウム塩系重合開始剤は好ましくは一般式(19)にて表される。

【0232】

【化 45】

一般式(19)



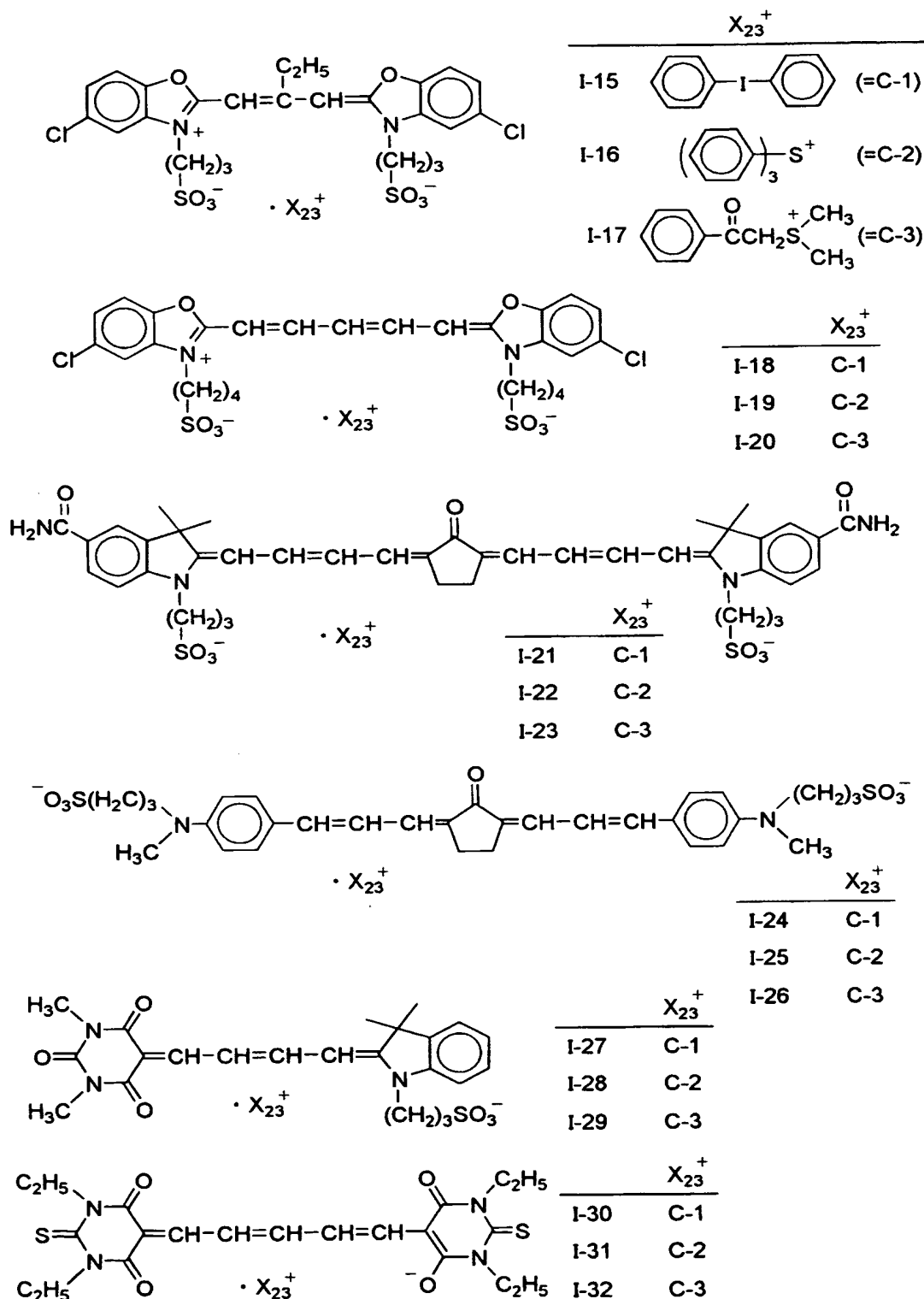
一般式(19)中、(Dye-2)⁻はアニオン性の2光子吸収化合物であり、好ましい例としては先述した2光子吸収化合物の中のアニオン性の2光子吸収化合物である。例えばシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素が好ましく、シアニン色素、オキソノール色素がより好ましい。X₂₃⁺は一般式(12)のジアゾニウム塩のカチオン部分、一般式(13)のジアリールヨードニウム塩のカチオン部分、一般式(14)のスルホニウム塩のカチオン部分を表し(いずれも好ましい例は先述した通り)、好ましくは一般式(13)のジアリールヨードニウム塩のカチオン部分または一般式(14)のスルホニウム塩のカチオン部分である。

【0233】

アニオン性2光子吸収化合物オニウム塩系重合開始剤の具体例としては例えば、以下に示すI-15～I-32等が挙げられる。

【0234】

【化 4 6】



13) 金属アレーン錯体系重合開始剤

金属アレーン錯体系重合開始剤としては、金属は鉄またはチタンが好ましい。

【0235】

具体的には、特開平1-54440号、ヨーロッパ特許第109851号、ヨーロッパ特許第126712号および「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (J. Imaging Sci.)」、第30巻、第174頁 (1986年) 記載の鉄アレーン錯体、「オルガノメタリックス (Organometallics)」、第8巻、第2737頁 (1

989年)記載の鉄アレーン有機ホウ素錯体、「Prog. Polym. Sci」、第21巻、7～8頁(1996年)記載の鉄アレーン錯体塩、特開昭61-151197号公報に記載されるチタセノン類、などが好ましい例として挙げられる。

14) スルホン酸エステル系重合開始剤

スルホン酸エステル系重合開始剤としては、好ましくはスルホン酸エステル類、スルホン酸ニトロベンジルエステル類、イミドスルホネート類、等を挙げることができる。

【0236】

スルホン酸エステル類の具体例としては好ましくは、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、スルホン酸ニトロベンジルエステル類の具体例としては好ましくは、*o*-ニトロベンジルトシレート、2, 6-ジニトロベンジルトシレート、2', 6'-ジニトロベンジル-4-ニトロベンゼンスルホネート、*p*-ニトロベンジル-9, 10-ジオトキシアントラセン-2-スルホネート、2-ニトロベンジルトリフルオロメチルスルホネート、イミドスルホネート類の具体例として好ましくはN-トシルフタル酸イミド、9-フルオレニリデンアミノトシレート、 α -シアノベンジリデントシルアミン、等が挙げられる。

15) その他の重合開始剤

前記1)～14)以外の重合開始剤としては、4, 4'-ジアジドカルコンのような有機アジド化合物、N-フェニルグリシンなどの芳香族カルボン酸、ポリハロゲン化合物(CI₄、CHI₃、CBrCI₃)、1-ベンジル-2-シアノピリジニウム塩ヘキサフルオロアンチモネートのようなピリジニウム塩、フェニルイソオキサゾロン、シラノールアルミニウム錯体、特開平3-209477号公報に記載されるアルミナート錯体などが挙げられる。

【0237】

ここで、本発明のラジカルまたはカチオン重合開始剤は、

- a) ラジカル重合を活性化できる重合開始剤、
- b) カチオン重合のみ活性化できる重合開始剤、
- c) ラジカル重合とカチオン重合を同時に活性化できる重合開始剤、

に分類することができる。

【0238】

a) ラジカル重合を活性化できる重合開始剤とは、非共鳴2光子吸収により生じた2光子吸収化合物の励起状態からエネルギー移動または電子移動(2光子吸収化合物に電子を与えるまたは2光子吸収化合物から電子を受ける)を行うことによりラジカルを発生し、重合性化合物のラジカル重合を開始することができる重合開始剤のことである。

【0239】

前記の中では、以下の系がラジカル重合を活性化することができる重合開始剤系である。

- 1) ケトン系重合開始剤
- 2) 有機過酸化物系重合開始剤
- 3) ビスイミダゾール系重合開始剤
- 4) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤
- 5) ジアゾニウム塩系重合開始剤
- 6) ジアリールヨードニウム塩系重合開始剤
- 7) スルホニウム塩系重合開始剤
- 8) ホウ酸塩系重合開始剤
- 9) ジアリールヨードニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 10) スルホニウム有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 11) カチオン性2光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤
- 12) アニオン性2光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤
- 13) 金属アレーン錯体系重合開始剤

ラジカル重合を活性化できる重合開始剤としてより好ましくは、

- 1) ケトン系重合開始剤
 - 3) ビスイミダゾール系重合開始剤
 - 4) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤
 - 6) ジアリールヨードニウム塩系重合開始剤
 - 7) スルホニウム塩系重合開始剤
 - 11) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤
 - 12) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤
- が挙げられ、さらに好ましくは、
- 3) ビスイミダゾール系重合開始剤
 - 6) ジアリールヨードニウム塩系重合開始剤
 - 7) スルホニウム塩系重合開始剤
 - 11) カチオン性 2 光子吸収化合物有機ホウ素錯体系重合開始剤
 - 12) アニオン性 2 光子吸収化合物オニウム塩錯体系重合開始剤
- が挙げられる。

【0240】

カチオン重合のみ活性化できる重合開始剤とは、非共鳴 2 光子吸収により生じた 2 光子吸収化合物の励起状態からエネルギー移動または電子移動を行うことによりラジカルを発生することなく酸（ブレンステッド酸またはルイス酸）を発生し、酸により重合性化合物のカチオン重合を開始することができる重合開始剤のことである。

【0241】

前記の系の中では、以下の系がカチオン重合のみを活性化することができる重合開始剤系である。

- 14) スルホン酸エステル系重合開始剤

なお、カチオン重合開始剤としては、例えば「UV 硬化; 科学と技術 (UVCURING; SCIENCE AND TECHNOLOGY)」[p. 23~76、S. ピーター・パーパス (S. PETER PAPPAS) 編集、ア・テクノロジー・マーケティング・パブリケーション (A TECHNOLOGYMARKETING PUBLICATION)] 及び「コメント・インオーグ・ケム. (Comments Inorg. Chem.)」[B. クリンゲルト、M. リーディーカー及び A. ロロフ (B. KLINGERT, M. RIEDIKER and A. ROLOFF)、第 7 巻、No. 3、p109-138 (1988)] などに記載されているものを用いることもできる。

【0242】

ラジカル重合とカチオン重合を同時に活性化できる重合開始剤とは、非共鳴 2 光子吸収により生じた 2 光子吸収化合物の励起状態からエネルギー移動または電子移動を行うことによりラジカルまたは酸（ブレンステッド酸またはルイス酸）を同時発生し、発生するラジカルにより重合性化合物のラジカル重合を、また発生する酸により重合性化合物のカチオン重合を開始することができる重合開始剤のことである。

【0243】

前記の系の中では、以下の系がラジカル重合とカチオン重合を同時に活性化できる重合開始剤系である。

- 4) トリハロメチル置換トリアジン系重合開始剤
- 5) ジアゾニウム塩系重合開始剤
- 6) ジアリールヨードニウム塩系重合開始剤
- 7) スルホニウム塩系重合開始剤
- 13) 金属アレーン錯体系重合開始剤

ラジカル重合とカチオン重合を活性化できる重合開始剤として好ましくは、

- 6) ジアリールヨードニウム塩系重合開始剤
- 7) スルホニウム塩系重合開始剤

を挙げることができる。

【0244】

次に、本発明のアニオン重合開始剤について述べる。本発明のアニオン重合開始剤は、好ましくは塩基（ブレンステッド塩基またはルイス塩基）を発生してアニオン重合を開始できる塩基発生剤のことである。

【0245】

その際、塩基発生剤とは、2光子吸収化合物または発色体励起状態からのエネルギー移動または電子移動により塩基を発生することができる化合物である。塩基発生剤は暗所では安定であることが好ましい。本発明における塩基発生剤は、2光子吸収化合物または発色体励起状態からの電子移動により塩基を発生することができる化合物であることが好ましい。

【0246】

本発明の塩基発生剤は、光によりブレンステッド塩基を発生することが好ましく、有機塩基を発生することがさらに好ましく、有機塩基としてアミン類を発生することが特に好ましい。

【0247】

本発明のアニオン重合開始剤、つまり塩基発生剤として好ましくは、一般式（31-1）～（31-4）で表される。なお、これらの塩基発生剤は、必要に応じて任意の比率で2種以上の混合物として用いてもよい。

【0248】

一般式（31-1）または（31-2）にて、 R_{201} 、 R_{202} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基（好ましくは炭素原子数（以下C数という）1～20、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -オクタデシル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル）、アルケニル基（好ましくはC数2～20、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル）、シクロアルキル基（好ましくはC数3～20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、アリール基（好ましくはC数6～20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくはC数1～20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ）のいずれかを表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、またはシクロアルキル基を表し、さらに好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、またはシクロペンチル基を表す。

【0249】

R_{201} 、 R_{202} は互いに連結して環を形成しても良く、形成するヘテロ環として好ましくは、ピペリジン環、ピロリジン環、ピペラジン環、モロホリン環、ピリジン環、キノリン環、またはイミダゾール環であり、より好ましくは、ピペリジン環、ピロリジン環、またはイミダゾール環であり、最も好ましくはピペリジン環である。

【0250】

R_{201} 、 R_{202} のより好ましい組み合わせとしては、 R_{201} が置換しても良いシクロヘキシル基で R_{202} が水素原子、 R_{201} が置換しても良いアルキル基で R_{202} が水素原子、 R_{201} 、 R_{202} が連結してピペリジン環またはイミダゾール環を形成、等が挙げられる。

【0251】

一般式（31-1）または（31-2）にて、 n_{201} は0または1であり、好ましくは1である。

【0252】

一般式（31-1）にて、 R_{203} は置換基を表し、置換基として好ましい例は例えば、アルキル基（好ましくはC数1～20、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル）、アルケニル基（好ましくはC数2～20、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル）、シクロアルキル基（好ましくはC数3～20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、アリール基（

好ましくはC数6～20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1～20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ)、アルキニル基(好ましくはC数2～20、例えば、エチニル、2-プロピニル、1, 3-ブタジイニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、アミノ基(好ましくはC数0～20、例えば、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、アニリノ)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、アシル基(好ましくはC数1～20、例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル)、アルコキシ基(好ましくはC数1～20、例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくはC数6～26、例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ)、アルキルチオ基(好ましくはC数1～20、例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくはC数6～20、例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(好ましくはC数1～20、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくはC数6～20、例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、スルファモイル基(好ましくはC数0～20、例えばスルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、カルバモイル基(好ましくはC数1～20、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、アシルアミノ基(好ましくはC数1～20、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、イミノ基(好ましくはC数2～20、例えばフタルイミノ)、アシルオキシ基(好ましくはC数1～20、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニル基(好ましくはC数2～20、例えば、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)、またはカルバモイルアミノ基(好ましくはC数1～20、例えばカルバモイルアミノ、N-メチルカルバモイルアミノ、N-フェニルカルバモイルアミノ)、であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、カルバモイル基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0253】

一般式(31-1)にて、 R_{203} はニトロ基またはアルコキシ基であることが好ましく、ニトロ基またはメトキシ基であることがより好ましく、ニトロ基であることが最も好ましい。

【0254】

一般式(31-1)にて、 n_{202} は0～5の整数であり、好ましくは0～3の整数であり、より好ましくは1または2である。 n_{202} が2以上の時、複数の R_{203} は同じでも異なっても良く、連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

【0255】

一般式(31-1)にて、 R_{203} がニトロ基である時、2位または2, 6位に置換することが好ましく、 R_{203} がアルコキシ基である時、3, 5位に置換することが好ましい。

【0256】

一般式(31-1)にて、 R_{204} 、 R_{205} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基のいずれかを表し、より好ましくは水素原子、メチル基、2-ニトロフェニル基のいずれかを表す。

【0257】

R_{204} 、 R_{205} のより好ましい組み合わせとしては、 R_{204} 、 R_{205} 共水素原子、 R_{204} がメチル基で R_{205} が水素原子、 R_{204} 、 R_{205} 共メチル基、 R_{204} が2-ニトロフェニル基で R_{205} が水素原子、等が挙げられ、さらに好ましくは R_{204} 、 R_{205} 共水素原子である。

【0258】

一般式(31-2)にて、 R_{206} 、 R_{207} はそれぞれ独立に置換基を表し(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)、好ましくは、アルコキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、またはアルキル基を表し、より好ましくはメトキシ基を表す。

【0259】

一般式(31-2)にて、 n_{203} 、 n_{204} はそれぞれ独立に0～5の整数を表し、好ましくは0～2の整数を表す。 n_{203} 、 n_{204} が2以上の時、複数の R_{206} 、 R_{207} は同じでも異なっても良く、連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

【0260】

一般式(31-2)にて、 R_{206} は3、5位に置換したアルコキシ基であることがより好ましく、3、5位に置換したメトキシ基であることがさらに好ましい。

【0261】

一般式(31-2)にて、 R_{208} は水素原子または置換基を表し(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)、好ましくは水素原子またはアリール基であり、より好ましくは水素原子である。

【0262】

一般式(31-3)にて、 R_{209} は置換基を表し(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)、好ましくはアルキル基、アリール基、ベンジル基、またはアミノ基であり、より好ましくは置換しても良いアルキル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ベンジル基、置換しても良いアニリノ基、またはシクロヘキシルアミノ基を表す。

【0263】

なお、一般式(31-3)で表される化合物は R_{209} からポリマー鎖に連結した化合物であっても良い。

【0264】

一般式(31-3)にて、 R_{210} 、 R_{211} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)、好ましくはアルキル基またはアリール基を表し、より好ましくはメチル基、フェニル基、2-ナフチル基を表す。

【0265】

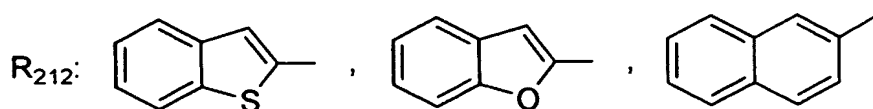
R_{210} 、 R_{211} は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環としては例えばフルオレン環が好ましい。

【0266】

一般式(31-4)にて、 R_{212} はアリール基またはヘテロ環基を表し、より好ましくは下記アリール基またはヘテロ環基である。

【0267】

【化47】



一般式(31-4)にて、 R_{213} 、 R_{214} 、 R_{215} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基(以上好ましい例は R_{201} 、 R_{202} に同じ)のいずれかを表し、好ましくはアルキル基を表し、より好ましくはブチル基を表す。なお、 R_{213} 、 R_{214} 、 R_{215} は互いに連結して環を形成しても良く、形成するヘテロ環として好ましくは、ピペリジン環、ピロリジン環、ピペラジン環、モロホリン環、ピリジン環、キノリン環、またはイミダゾール環であり、より好ましくは、ピペリジン環、ピロリジン環、またはイミダゾール環である。

【0268】

一般式(31-4)にて、 R_{216} 、 R_{217} 、 R_{218} 、 R_{219} はそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基を表し、 R_{216} 、 R_{217} 、 R_{218} は全てフェニル基であり、 R_{219} は*n*-ブチ

ル基またはフェニル基であることがより好ましい。

【0269】

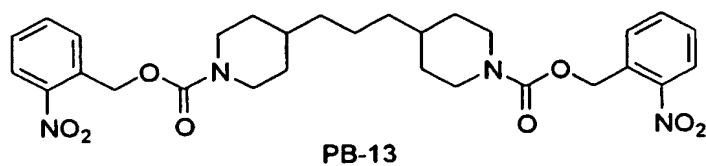
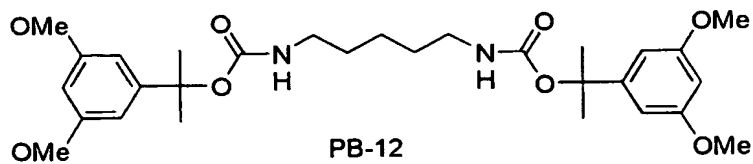
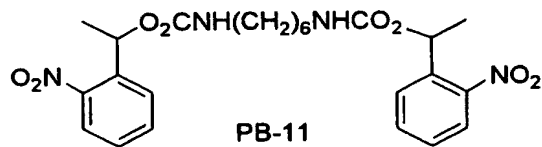
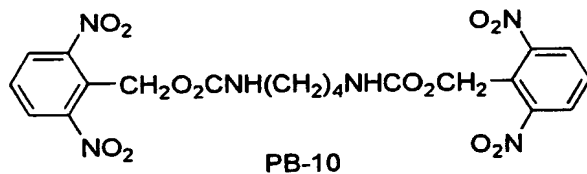
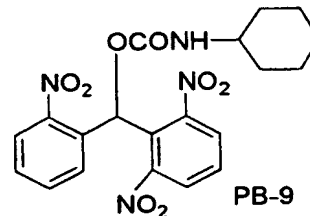
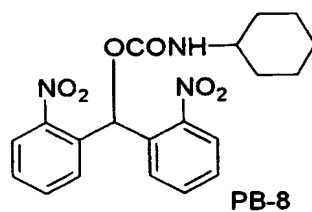
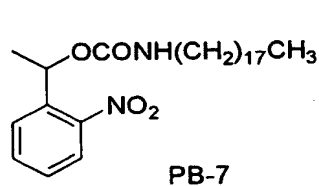
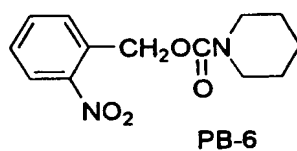
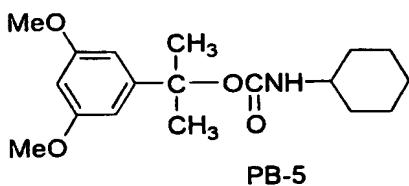
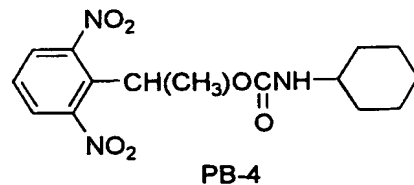
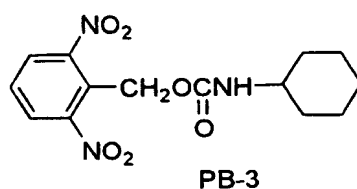
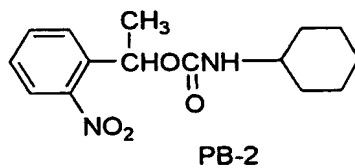
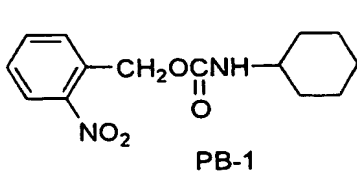
本発明の塩基発生剤は一般式(31-1)または(31-3)で表されることが好ましく、一般式(31-1)で表されることがより好ましい。

【0270】

以下に、本発明の塩基発生剤の好ましい具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

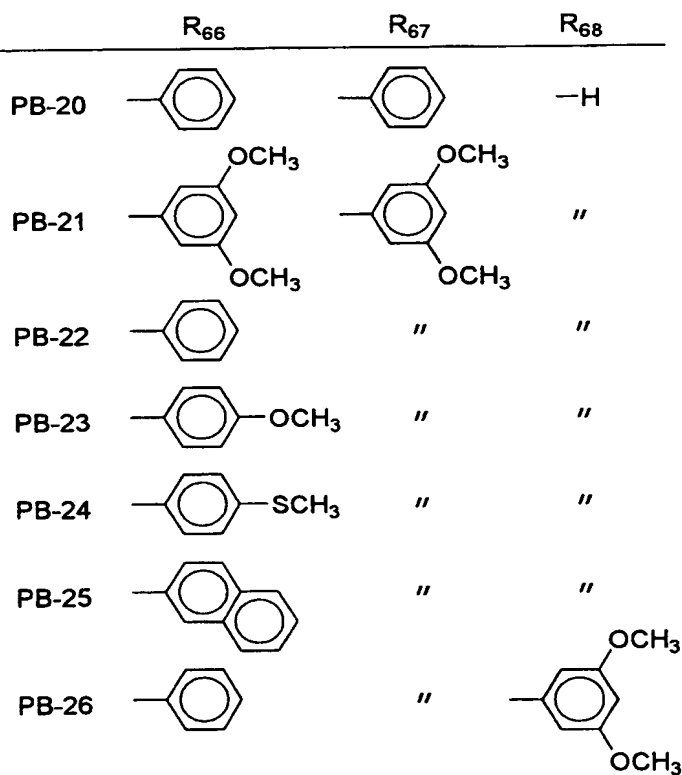
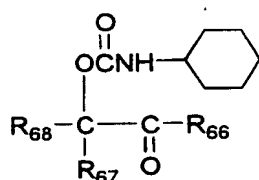
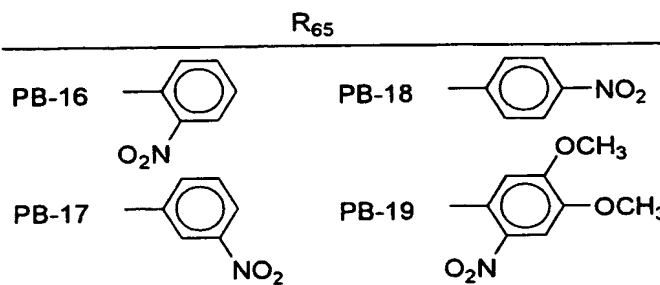
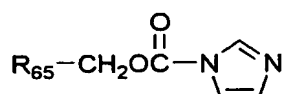
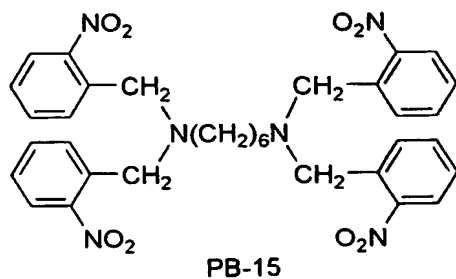
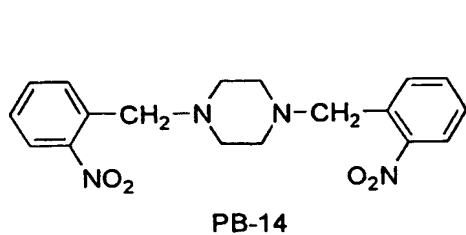
【0271】

【化 48】



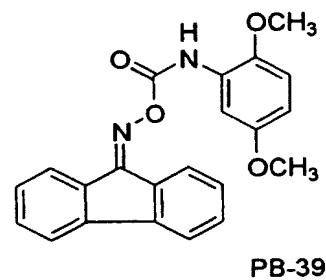
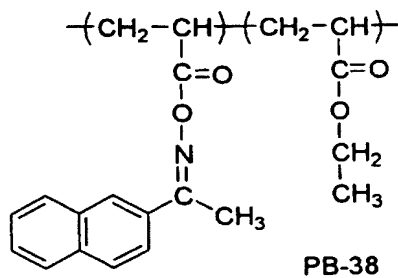
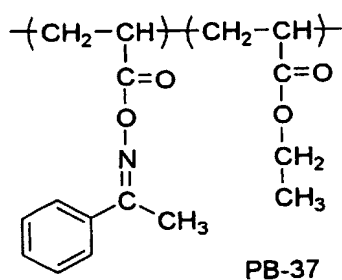
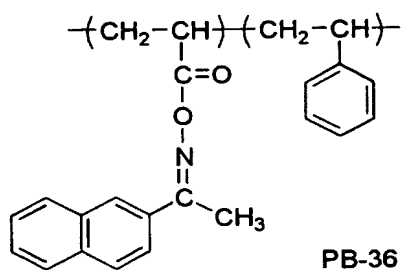
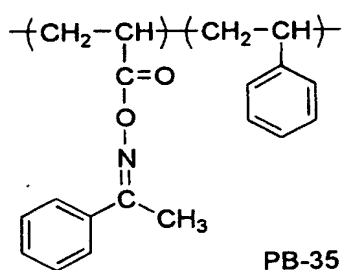
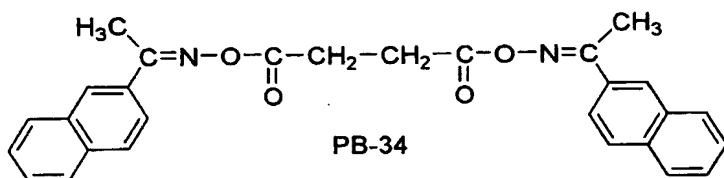
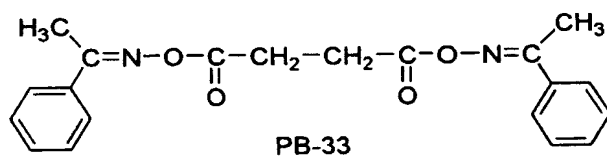
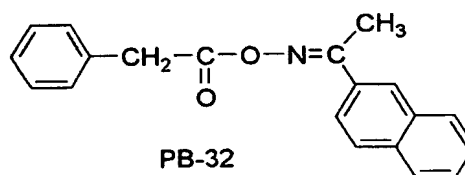
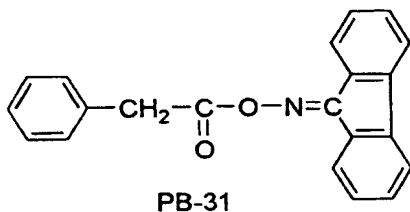
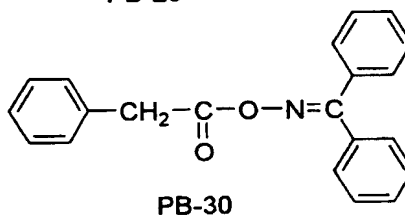
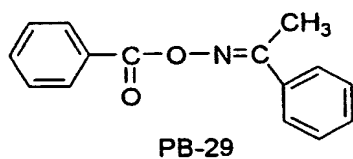
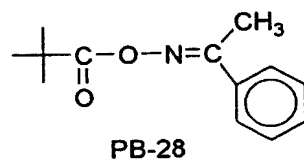
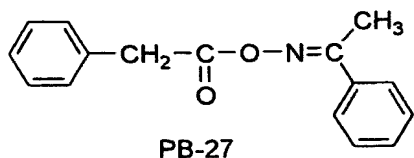
【0272】

【化 4 9】



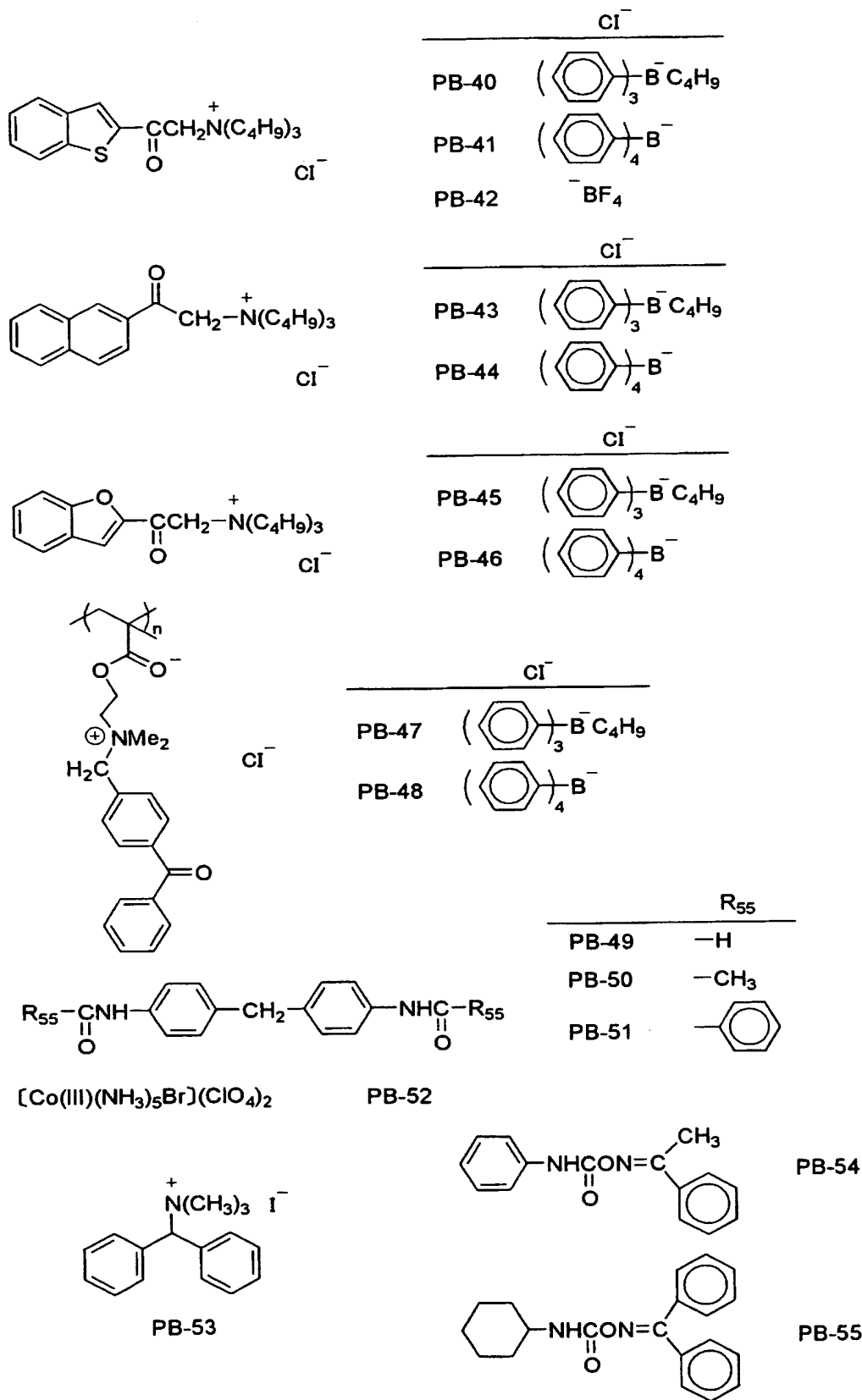
【0 2 7 3】

【化 50】



【0274】

【化51】



次に本発明の2光子吸収光記録材料において、2光子吸収化合物または発色体励起状態から電子移動またはエネルギー移動することにより、元の状態から吸収が長波長化しつつ2光子吸収化合物の線形吸収のモル吸光係数が5000以下の波長域に吸収を有する発色

体となることのできる色素前駆体について詳しく説明する。

【0275】

本発明の色素前駆体は、2光子吸収化合物または発色体励起状態から直接電子移動またはエネルギー移動することにより、あるいは2光子吸収化合物または発色体励起状態から酸発生剤または塩基発生剤に電子移動またはエネルギー移動することにより発生した酸または塩基により、元の状態から吸収が長波長化した発色体となることのできる色素前駆体であることが好ましい。

【0276】

本発明の2光子吸収光記録材料は、屈折率変調により記録を行うことが好ましい。つまり、再生時には、発色体が再生光波長に吸収を有さないか、ほとんど吸収を有さないことが好ましい。

【0277】

したがって、本発明の色素前駆体は、再生光波長に吸収を有せずに、それよりも短波長側に吸収を有する発色体となることが好ましい。

【0278】

または一方で、再生光波長に吸収を有する場合でも、第2の工程またはその後の定着の際に発色体が分解してその吸収及び増感機能を失うことも好ましい。

【0279】

また、2光子吸収化合物も、第1の工程の2光子吸収による潜像形成、第2の工程、またはその後の定着のいずれかの際に分解してその吸収及び増感機能を失うことが好ましい。

【0280】

なお、本発明の2光子吸収光記録再生方法においては2光子吸収記録と再生波長が同じであることが好ましい。

【0281】

本発明の2光子吸収光記録材料における色素前駆体として好ましくは、以下の組み合わせが挙げられる。

- A) 少なくとも色素前駆体としての酸発色型色素前駆体と、さらに酸発生剤を含む組み合わせ。必要によりさらに酸増殖剤を含む組み合わせ。
- B) 少なくとも色素前駆体としての塩基発色型色素前駆体と、さらに塩基発生剤を含む組み合わせ、必要によりさらに塩基増殖剤を含む組み合わせ。
- C) 2光子吸収化合物または発色体励起状態との電子移動またはエネルギー移動により共有結合を切断する機能を有する有機化合物部位と、共有結合している際と放出された際に発色体となる特徴を有する有機化合物部位が共有結合している化合物を含む場合。あるいはさらに塩基を含む組み合わせ。
- D) 2光子吸収化合物または発色体励起状態との電子移動により反応し、吸収形を変化させることのできる化合物を含む場合。

【0282】

いずれの場合も2光子吸収化合物または発色体励起状態からのエネルギー移動機構による場合は、2光子吸収化合物または発色体の1重項励起状態からエネルギー移動が起こるフェルスター型機構でも、3重項励起状態からエネルギー移動が起こるデクスター型機構でもどちらでも良い。

【0283】

その際、エネルギー移動が効率良く起こるためには、2光子吸収化合物または発色体の励起エネルギーが、色素前駆体の励起エネルギーよりも大きいことが好ましい。

【0284】

一方、2光子吸収化合物または発色体励起状態からの電子移動機構の場合は、2光子吸収化合物または発色体の1重項励起状態から電子移動が起こる機構でも、3重項励起状態から電子移動が起こる機構でもどちらでも良い。

【0285】

また、2光子吸収化合物または発色体励起状態が色素前駆体、酸発生剤または塩基発生剤に電子を与えても、電子を受け取っても良い。2光子吸収化合物または発色体励起状態から電子を与える場合、電子移動が効率良く起こるためには、2光子吸収化合物または発色体の励起状態における励起電子の存在する軌道（LUMO）エネルギーが、色素前駆体、酸発生剤または塩基発生剤のLUMO軌道のエネルギーよりも高いことが好ましい。

【0286】

2光子吸収化合物または発色体励起状態が電子を受け取る場合、電子移動が効率良く起こるためには、2光子吸収化合物または発色剤の励起状態におけるホールの存在する軌道（HOMO）エネルギーが、色素前駆体、酸発生剤または塩基発生剤のHOMO軌道のエネルギーよりも低いことが好ましい。

【0287】

以下に本発明の2光子吸収光記録材料における色素前駆体の好ましい組み合わせについて詳しく説明していく。

【0288】

まず、本発明の2光子吸収光記録材料における色素前駆体が酸発色型色素前駆体であり、さらに酸発生剤を含む場合について説明する。

【0289】

その際、酸発生剤とは、2光子吸収化合物または発色体励起状態からのエネルギー移動または電子移動により酸を発生することができる化合物である。酸発生剤は暗所では安定であることが好ましい。本発明における酸発生剤は2光子吸収化合物または発色剤励起状態からの電子移動により酸を発生することができる化合物であることが好ましい。

【0290】

本発明の色素前駆体における酸発生剤として好ましくは以下の6個の系が挙げられ、好ましい例は先述したカチオン重合開始剤と同じである。

- 1) トリハロメチル置換トリアジン系酸発生剤
- 2) ジアゾニウム塩系酸発生剤
- 3) ジアリールヨードニウム塩系酸発生剤
- 4) スルホニウム塩系酸発生剤
- 5) 金属アレーン錯体系酸発生剤
- 6) スルホン酸エステル系酸発生剤

本発明の酸発生剤としては、より好ましくは、

- 3) ジアリールヨードニウム塩系酸発生剤
- 4) スルホニウム塩系酸発生剤
- 6) スルホン酸エステル系酸発生剤

が挙げられる。

【0291】

なお、カチオン重合と酸発色型色素前駆体を同時に用いる時は、カチオン重合開始剤と酸発生剤は同じ化合物がその機能を果たすことが好ましい。

【0292】

なお、これらの酸発生剤は、必要に応じて任意の比率で2種以上の混合物として用いてもよい。

【0293】

次に、本発明の2光子吸収光記録材料における色素前駆体が酸発色型色素前駆体であり、さらに酸発生剤を含む場合における酸発色型色素前駆体について説明する。

【0294】

本発明における酸発色型色素前駆体は、酸発生剤により発生した酸により、元の状態から吸収が変化した発色体となることができる色素前駆体である。本発明の酸発色型色素前駆体としては、酸により吸収が長波長化する化合物が好ましく、酸により無色から発色する化合物がより好ましい。

【0295】

酸発色型色素前駆体として好ましくは、トリフェニルメタン系、フタリド系（インドリルフタリド系、アザフタリド系、トリフェニルメタンフタリド系を含む）、フェノチアジン系、フェノキサジン系、フルオラン系、チオフルオラン系、キサントゲン系、ジフェニルメタン系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン、メチン系、アゾメチン系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアザキサントゲン系、フルオレン系、スピロピラン系の化合物が挙げられる。これらの化合物の具体例は、例えば特開 2002-156454 およびその引用特許、特開 2000-281920、特開平 11-279328、特開平 8-240908 等に開示されている。

【0296】

酸発色型色素前駆体としてより好ましくは、ラクトン、ラクタム、オキサジン、スピロピラン等の部分構造を有するロイコ色素であり、フルオラン系、チオフルオラン系、フタリド系、ローダミンラクタム系、スピロピラン系の化合物が挙げられる。

【0297】

本発明の酸発色型色素前駆体から生成する色素はキサントゲン色素、フルオラン色素、トリフェニルメタン色素であることが好ましい。

【0298】

なお、これらの酸発色型色素前駆体は、必要に応じて任意の比率で 2 種以上の混合物として用いてもよい。

【0299】

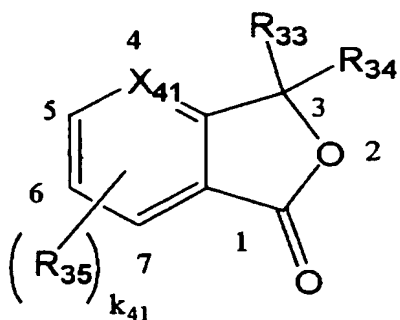
以下に、本発明の好ましい酸発色型色素前駆体の具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例のみに限定されるものではない。

フタリド系色素前駆体として好ましくは下記の一般式（21）にて示される。

【0300】

【化 52】

一般式（21）

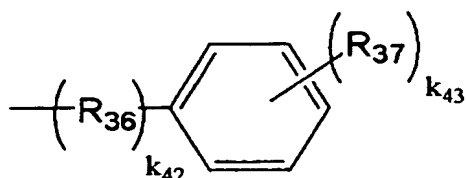


一般式（21）中、 X_{41} は CH または N を表し、 R_{33} 、 R_{34} はそれぞれ独立に炭素数（以下 C 数という）1～20 のアルキル基、C 数 6～24 のアリール基、C 数 1～24 のヘテロ環基または下記の一般式（22）で表される基を表し、 R_{35} は置換基を表す（置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた置換基の例に同じ）。 R_{35} としてより好ましくは塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、C 数 1～20 のアルキル基、C 数 1～20 のアルコキシ基、アミノ基、C 数 1～20 のアルキル基を有するアルキルアミノ基、それぞれ独立して C 数 1～20 のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、C 数 6～24 のアリール基を有するアリールアミノ基、それぞれ独立に C 数 6～24 のアリール基を有するジアリールアミノ基、ヒドロキシル基、C 数 1～20 のアルコキシ基、またはヘテロ環基を表し、 k_{41} は 0～4 の整数を表し、 k_{41} が 2 以上の整数のとき、複数個の R_{35} はそれぞれ独立して上記の基を表す。これらの基はさらに置換基を有してもよく、好ましい置換基として R_{24} にて挙げた基を挙げることができる。

【0301】

【化53】

一般式 (22)



一般式 (22) 中、 R_{36} は C 数 1～3 のアルキレン基を表し、 k_{42} は 0～1 の整数を表し、 R_{37} は置換基を表す (置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた置換基の例に同じ)。 R_{37} としてより好ましくは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、C 数 1～20 のアルキル基、C 数 1～20 のアルコキシ基、アミノ基、C 数 1～20 のアルキル基を有するアルキルアミノ基、それぞれ独立して C 数 1～20 のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、C 数 6～24 のアリール基を有するアリールアミノ基、それぞれ独立に C 数 6～24 のアリール基を有するジアリールアミノ基、ヒドロキシ基、C 数 1～20 のアルコキシ基、またはヘテロ環基を表し、 k_{43} は 0～5 の整数を表し、 k_{43} が 2 以上の整数のとき、複数個の R_{37} はそれぞれ独立して上記の基を表す。これらの基はさらに置換基を有してもよく、好ましい置換基として R_{24} にて挙げた基を挙げることができる。

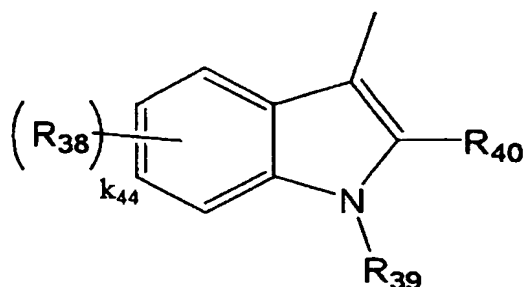
【0302】

一般式 (21) 中、 R_{33} 、 R_{34} で表されるヘテロ環基としてさらに好ましくは、下記の一般式 (23) で表されるインドリル基である。

【0303】

【化54】

一般式 (23)



一般式 (23) 中、 R_{38} は置換基を表し (置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた置換基の例に同じ)、 R_{38} としてより好ましくは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、C 数 1～20 のアルキル基、C 数 1～20 のアルコキシ基、アミノ基、C 数 1～20 のアルキル基を有するアルキルアミノ基、それぞれ独立して C 数 1～20 のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、C 数 6～24 のアリール基を有するアリールアミノ基、それぞれ独立に C 数 6～24 のアリール基を有するジアリールアミノ基、ヒドロキシ基、C 数 1～20 のアルコキシ基、またはヘテロ環基を表し、 k_{44} は 0～4 の整数を表し、 k_{44} が 2 以上の整数のとき、複数個の R_{38} はそれぞれ独立して上記の基を表す。 R_{39} は水素原子または C 数 1～20 のアルキル基を表し、 R_{40} は C 数 1～20 のアルキル基、または C 数 1～20 のアルコキシ基を表す。これらの基はさらに置換基を有してもよく、好ましい置換基として R_{24} にて挙げた基を挙げることができる。

【0304】

フタリド系色素前駆体 (インドリルフタリド系色素前駆体、アザフタリド系色素前駆体を含む) の具体例としては、3, 3-ビス (4-ジエチルアミノフェニル) -6-ジエチルアミノフタリド、3- (4-ジエチルアミノフェニル) -3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3- (4-ジメチルアミノフェニル) -3- (1-

3-ジメチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3, 3-ビス (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル)-6-ヒドロキシフタリド、3, 3-ビス (4-ヘキシルオキシフェニル) フタリド、3, 3-ビス (4-ヘキシルオキシフェニル)-6-メトキシフタリド、等が挙げられる。

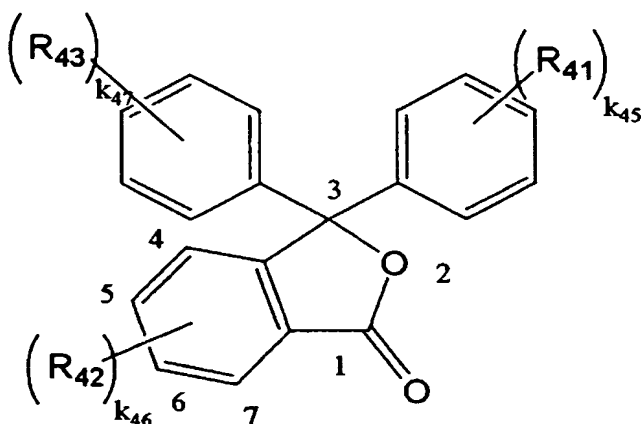
【0305】

一般式 (21) で示されるフタリド系色素前駆体としてさらに好ましくは、下記の一般式 (24) にて示されるトリフェニルメタンフタリド系色素前駆体である。

【0306】

【化55】

一般式 (24)



一般式 (24) 中、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} はそれぞれ独立に置換基を表し (置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた置換基の例に同じ)、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} の置換基として好ましくは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、C数1~20のアルキル基、C数1~20のアルコキシ基、アミノ基、C数1~20のアルキル基を有するアルキルアミノ基、それぞれ独立してC数1~20のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、C数6~24のアリール基を有するアリールアミノ基、それぞれ独立にC数6~24のアリール基を有するジアリールアミノ基、ヒドロシル基、C数1~20のアルコキシ基、またはヘテロ環基を表し、 k_{45} 、 k_{46} 、 k_{47} はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、 k_{45} 、 k_{46} 、 k_{47} のそれぞれが2以上の整数のとき、複数個の R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} はそれぞれ独立して上記の基を表す。これらの基はさらに置換基を有してもよく、好ましい置換基として R_{24} にて挙げた基を挙げることができる。

【0307】

トリフェニルメタンフタリド系色素前駆体の具体例としては、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド (すなわちクリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3, 3-ビス (p-ジヘキシルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス (p-ジオクチルアミノフェニル) フタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、4-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノトリフェニルメタンラクトン、4, 4'-ビスジヒドロキシ-3, 3'-ビスジアミノトリフェニルメタンラクトン、3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフタリド、3, 3-ビス (4-ヘキシルオキシフェニル) フタリド、3, 3-ビス (4-ヘキシルオキシフェニル)-6-メトキシフタリド、等が挙げられる。

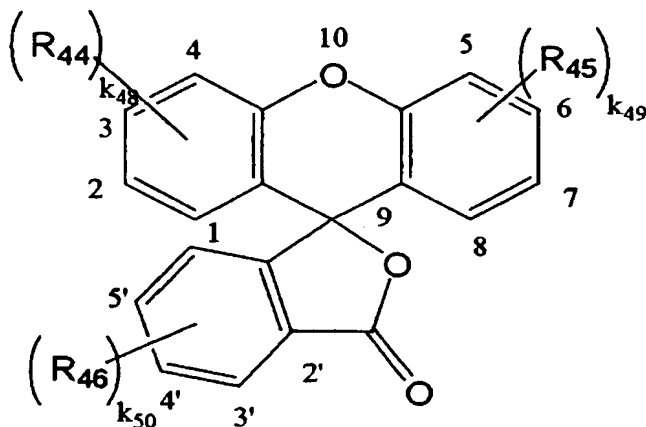
【0308】

フルオラン系色素前駆体として好ましくは下記の一般式(25)にて示される。

【0309】

【化56】

一般式(25)



一般式(25)中、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} はそれぞれ独立に置換基を表し(置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた置換基の例に同じ)、 R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} の置換基として好ましくは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、C数1~20のアルキル基、C数1~20のアルコキシ基、アミノ基、C数1~20のアルキル基を有するアルキルアミノ基、それぞれ独立してC数1~20のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、C数6~24のアリール基を有するアリールアミノ基、それぞれ独立にC数6~14のアリール基を有するジアリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはヘテロ環基を表し、 k_{48} 、 k_{49} 、 k_{50} はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、 k_{48} 、 k_{49} 、 k_{50} のそれぞれが2以上の整数のとき、複数個の R_{44} 、 R_{45} 、 R_{46} はそれぞれ独立して上記の基を表す。これらの基はさらに置換基を有してもよく、好ましい置換基として R_{24} にて挙げた基を挙げることができる。

【0310】

フルオラン系色素前駆体の具体例としては、3-ジエチルアミノ-6-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチル-6-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-メチル-6-アニリノフルオラン、3-ジペンチルアミノ-7-メチル-6-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-7-メチル-6-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチル-6-キシリジノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ベンゾフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシ-6, 7-ベンゾフルオラン、1, 3-ジメチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ブロモ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-N, N-ジベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチル-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3, 6-ビスジエチルアミノフルオラン、3, 6-ジヘキシルオキシフルオラン、3, 6-ジクロロフルオラン、3, 6-ジアセチルオキシフルオラン等が挙げられる。

【0311】

ローダミンラクタム系色素前駆体の具体例としては、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(p-クロロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(o-クロロアニリノ)ラクタム等が挙げられる。

【0312】

スピロピラン系色素前駆体の具体例としては、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン、3-フェニル-

8' - メトキシベンゾインドリノスピロピラン、8' - メトキシベンゾインドリノスピロピラン、4, 7, 8' - トリメトキシベンゾインドリノスピロピラン等が挙げられる。

【0 3 1 3】

さらには、特開 2 0 0 0 - 2 8 1 9 2 0 号公報に開示されているスピロピラン系色素前駆体も具体例として挙げる事ができる。

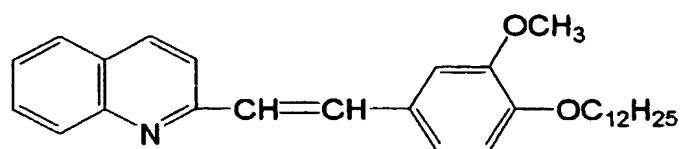
【0 3 1 4】

また、本発明の酸発色型色素前駆体としては、特開 2 0 0 0 - 2 8 4 4 7 5 公報に開示されている一般式 (6) で示される B L D 化合物や特開 2 0 0 0 - 1 4 4 0 0 4 に開示されているロイコ色素、および下記に示した構造のロイコ色素も好適に用いることができる。

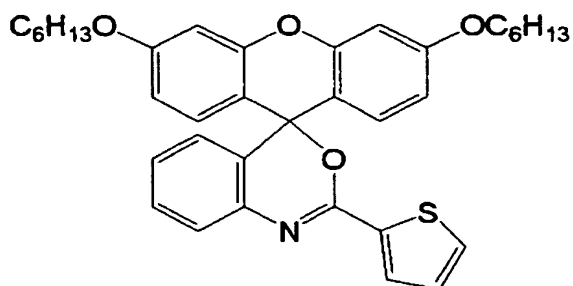
【0 3 1 5】

【化57】

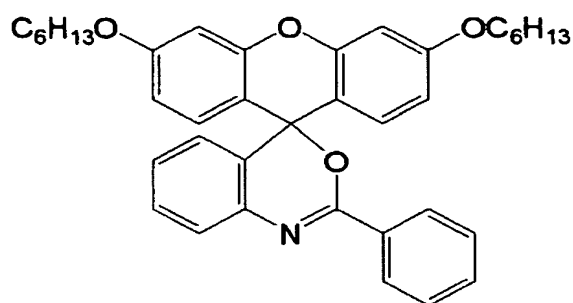
R-1



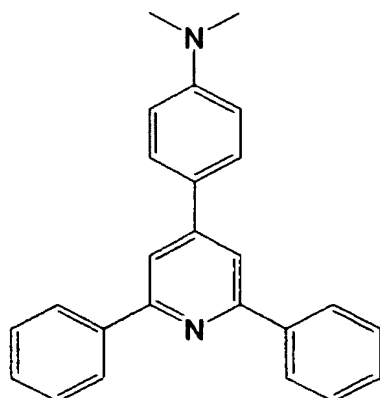
R-2



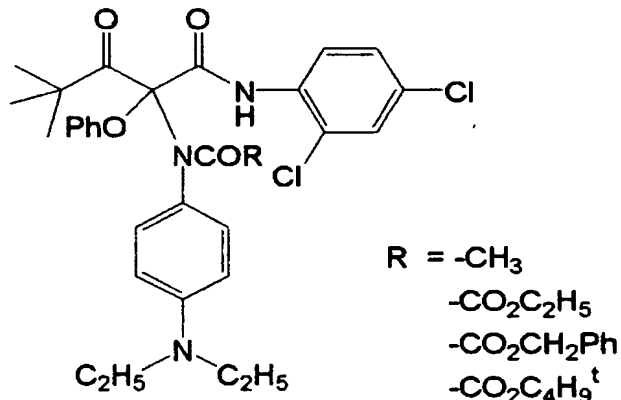
R-3



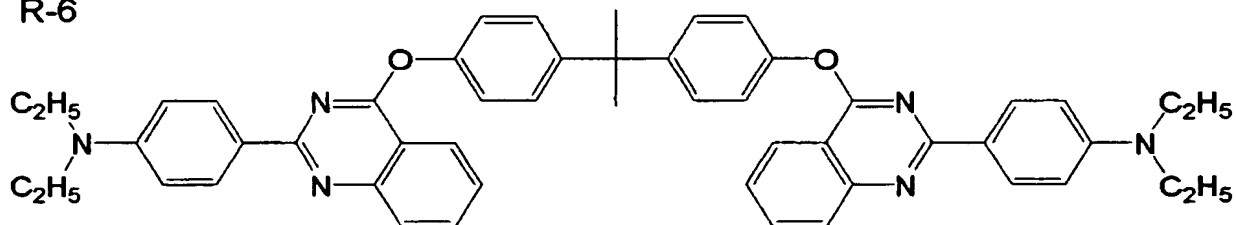
R-4



R-5



R-6



本発明の色素前駆体群が、少なくとも色素前駆体としての酸発色型色素前駆体と、酸発生剤を含む時、さらに酸増殖剤を含んでも良い。

【0316】

本発明の酸増殖剤は、酸が存在しない場合は安定であるのに対し、酸が存在すると分解して酸を放出し、その酸でまた別の酸増殖剤を分解させてまた酸を放出する、というように酸発生剤により発生した少量の酸をトリガーとして酸を増殖する化合物である。

【0317】

その際、酸増殖剤としては、上記一般式(34-1)～(34-6)で表されることが

好ましい。

【0318】

一般式(34-1)～(34-6)中、 R_{101} は $R_{101}OH$ が pK_a 5以下の酸となる基を表し、好ましくは pK_a 3以下の酸となる基を表す。

【0319】

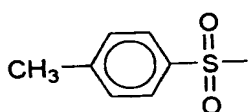
R_{101} は $R_{101}OH$ がスルホン酸、カルボン酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸のいずれかである基であることが好ましく、スルホン酸、電子求引性基置換カルボン酸のいずれかであることがより好ましく、その際電子求引性基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基が好ましい。 R_{101} は $R_{101}OH$ がスルホン酸である基であることが最も好ましい。

【0320】

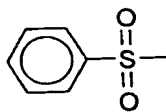
以下に R_{101} の好ましい具体例を挙げるが本発明はこれに限定されるわけではない。

【0321】

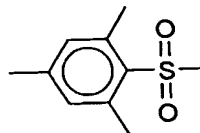
【化 58】



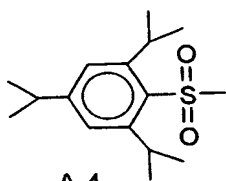
A-1



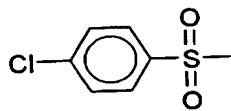
A-2



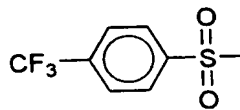
A-3



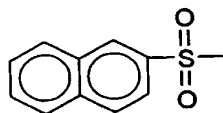
A-4



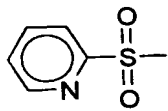
A-5



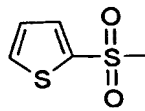
A-6



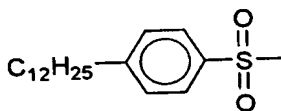
A-7



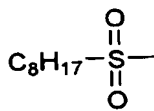
A-8



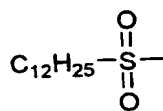
A-9



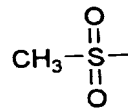
A-10



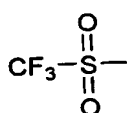
A-11



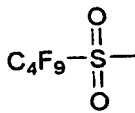
A-12



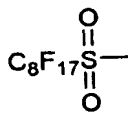
A-13



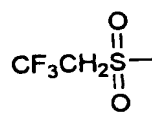
A-14



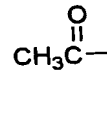
A-15



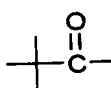
A-16



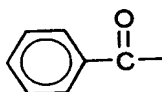
A-17



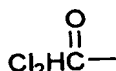
A-18



A-19



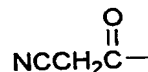
A-20



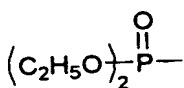
A-21



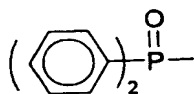
A-22



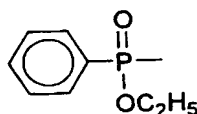
A-23



A-24



A-25



A-26

一般式(34-1)中、R₁₀₂は2-アルキル-2-プロピル基、2-アリール-2-プロピル基、シクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、ビス(p-アルコキシフェニル)メチル基のいずれかを表し、好ましくは2-アルキル-2-プロピル基、2-アリール-2-プロピル基のいずれかを表し、より好ましくは2-アルキル-2-プロピル基を表し、最も好ましくはt-ブチル基を表す。

【0322】

一般式(34-1)中、R₁₀₃、R₁₀₄はそれぞれ独立に置換基を表し(以上置換基として好ましくはR₂₄にて挙げた置換基の例に同じ)、より好ましくはそれぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、さらに好ましくはアルキル基またはアリール基を表し、最も好ましくはアルキル基を表す。

【0323】

一般式(34-1)~(34-6)中、R₁₀₅、R₁₀₆、R₁₀₇、R₁₁₀、R₁₁₃、R₁₁₆は

それぞれ独立に水素原子または置換基（置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた置換基の例に同じ）を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す。

【0324】

R_{105} 、 R_{106} 、 R_{116} は全て水素原子であることがより好ましい。 R_{107} 、 R_{110} 、 R_{113} はアルキル基であることがより好ましい。

【0325】

一般式(34-2)中、 R_{108} 、 R_{109} はそれぞれ独立にアルキル基を表し、好ましくはメチル基、エチル基であり、また互いに連結して環を形成しても良く、形成する環としてはジオキサール環及びジオキサン環が好ましい。

【0326】

一般式(34-3)中、 R_{111} 、 R_{112} は互いに連結して環を形成するアルキル基を表す。形成する環としては飽和シクロアルカン環が好ましい。

【0327】

一般式(34-4)中、 R_{114} は水素原子またはニトロ基を表し、ニトロ基であることが好ましい。 R_{115} は置換基を表し、 n_{101} は0～3の整数を表し、好ましくは n_{101} は0または1であり、より好ましくは0である。

【0328】

一般式(34-6)中、 R_{117} は置換基を表し（以上置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた置換基の例に同じ）、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、さらに好ましくはアルキル基またはアリール基を表し、最も好ましくはアルキル基を表す。

【0329】

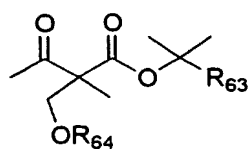
本発明の酸増殖剤は一般式(34-1)、(34-3)または(34-4)のいずれかで表されることがより好ましく、一般式(34-1)で表されることが最も好ましい。

【0330】

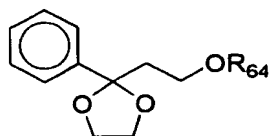
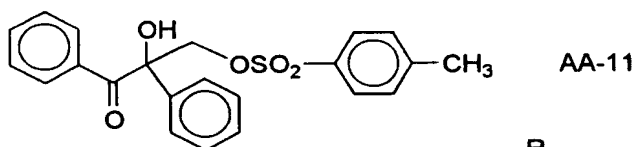
以下に本発明の酸増殖剤の具体例を示すが本発明はこれに限定されるわけではない。

【0331】

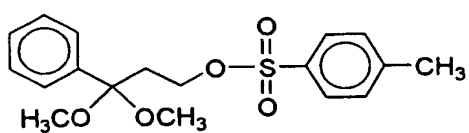
【化 5 9】



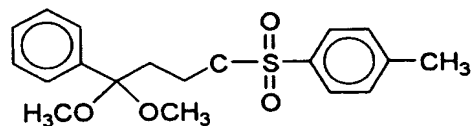
	R ₆₃	R ₆₄
AA-1	-CH ₃	
AA-2		"
AA-3	-CH ₃	
AA-4		"
AA-5	-CH ₃	
AA-6		
AA-7	-CH ₃	
AA-8	-CH ₃	
AA-9	-CH ₃	
AA-10	-CH ₃	



	R ₆₄	R ₆₄
AA-12		AA-15
AA-13		AA-16
AA-14		AA-17



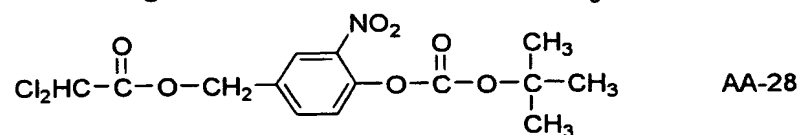
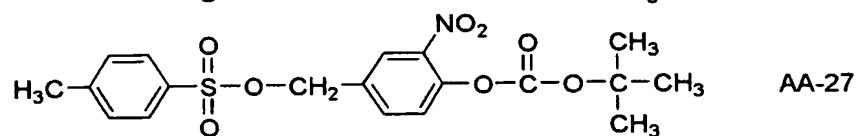
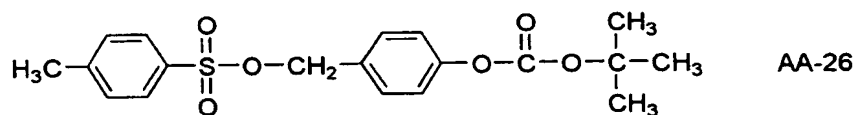
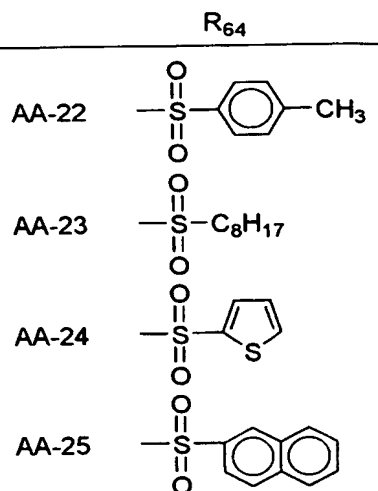
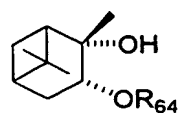
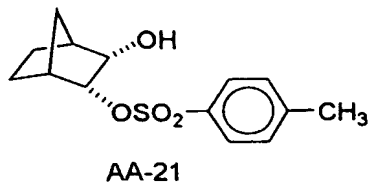
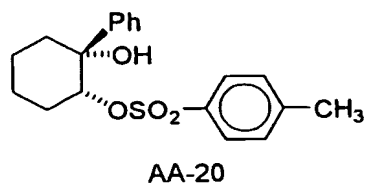
AA-18



AA-19

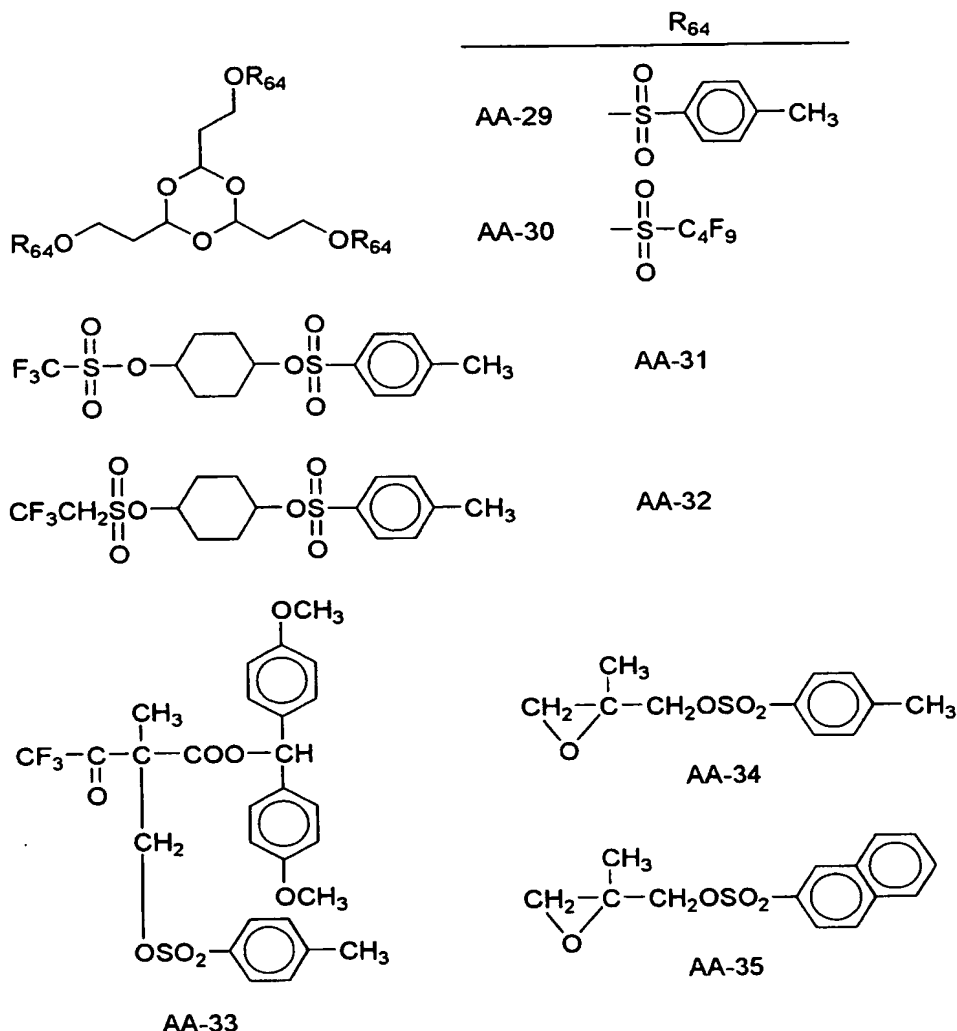
【0332】

【化 60】



【0333】

【化 6 1】



酸増殖時には加熱することが好ましいため、第2の工程またはそれとは別の定着工程にて熱処理することが好ましい。

【0334】

次に、本発明の2光子吸収光記録材料における色素前駆体が塩基発色型色素前駆体であり、さらに塩基発生剤を含む場合について説明する。

【0335】

その際、塩基発生剤とは、2光子吸収化合物または発色体励起状態からのエネルギー移動または電子移動により塩基を発生することができる化合物である。塩基発生剤は暗所では安定であることが好ましい。本発明における塩基発生剤は、2光子吸収化合物または発色体励起状態からの電子移動により塩基を発生することができる化合物であることが好ましい。

【0336】

本発明の塩基発生剤は、光によりブレンステッド塩基を発生することが好ましく、有機塩基を発生することがさらに好ましく、有機塩基としてアミン類を発生することが特に好ましい。

【0337】

本発明の色素前駆体における塩基発生剤として好ましい例は、先述したアニオン重合開始剤用塩基発生剤と同じである。

【0338】

なお、アニオン重合と塩基発色型色素前駆体を同時に用いる時は、アニオン重合開始剤

と塩基発生剤は同じ化合物がその機能を果たすことが好ましい。

【0339】

なお、これらの塩基発生剤は、必要に応じて任意の比率で2種以上の混合物として用いてもよい。

【0340】

次に、本発明の2光子吸収光記録材料における色素前駆体が塩基発色型色素前駆体であり、さらに塩基発生剤を含む場合における塩基発色型色素前駆体について説明する。

【0341】

本発明における塩基発色型色素前駆体は、塩基発生剤により発生した塩基により、元の状態から吸収が変化した発色体となることができる色素前駆体である。

【0342】

本発明の塩基発色型色素前駆体としては、塩基により吸収が長波長化する化合物が好ましく、塩基により無色から発色する化合物がより好ましい。

【0343】

本発明における塩基発色型色素前駆体は好ましくは解離型色素の非解離体である。なお、解離型色素とは、色素クロモフォア上に pK_{a12} 以下、より好ましくは pK_{a10} 以下の解離してプロトンを放出しやすい解離基を有しており、非解離型から解離型になることにより、吸収が長波長化、あるいは無色から有色となる化合物のことである。解離基として好ましくは、OH基、SH基、COOH基、 PO_3H_2 基、 SO_3H 基、 $NR_{91}R_{92}H^+$ 基、 $NHSO_2R_{93}$ 基、 $CHR_{94}R_{95}$ 基、 NHR_{96} 基が挙げられる。

【0344】

ここで、 R_{91} 、 R_{92} 、 R_{96} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し（以上好ましい例は R_{203} の例と同じ）、好ましくは水素原子またはアルキル基を表す。 R_{93} はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し（以上好ましい例は R_{203} の例と同じ）、好ましくは置換しても良いアルキル基または置換しても良いアリール基を表し、置換しても良いアルキル基であることがより好ましく、その際、置換基としては電子求引性であることが好ましく、フッ素であることが好ましい。

【0345】

R_{94} 、 R_{95} はそれぞれ独立に置換基を表す（置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ）が、電子求引性の置換基が好ましく、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基であることが好ましい。

【0346】

本発明の解離型色素の解離基としては、OH基、COOH基、 $NHSO_2R_{93}$ 基、 NHR_{96} 基、 $CHR_{94}R_{95}$ 基がより好ましく、OH基、 $CHR_{94}R_{95}$ 基がさらに好ましく、OH基が最も好ましい。

【0347】

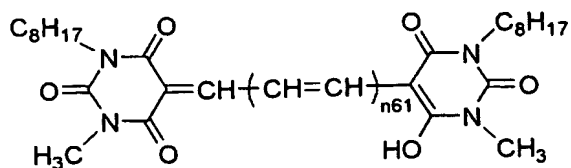
本発明における塩基発色型色素前駆体として好ましい解離型色素非解離体としては、解離型アゾ色素、解離型アゾメチン色素、解離型オキソノール色素、解離型アリーリデン色素、解離型キサンテン色素、解離型フルオラン色素、解離型トリフェニルアミン型色素の非解離体であり、解離型アゾ色素、解離型アゾメチン色素、解離型オキソノール色素、解離型アリーリデン色素の非解離体であることがさらに好ましい。

【0348】

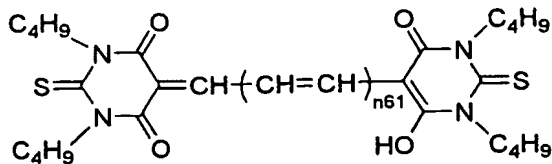
以下に、本発明の塩基発色型色素前駆体の例として、解離型色素非解離体の例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0349】

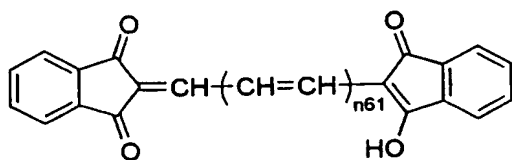
【化 6 2】



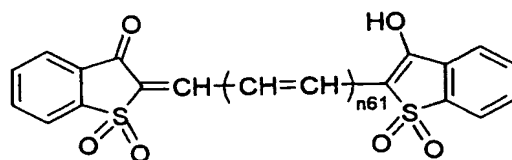
	n_{61}
DD-1	1
DD-2	2
DD-3	3



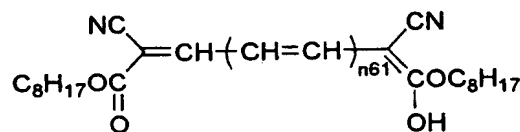
	n_{61}
DD-4	0
DD-5	1
DD-6	2



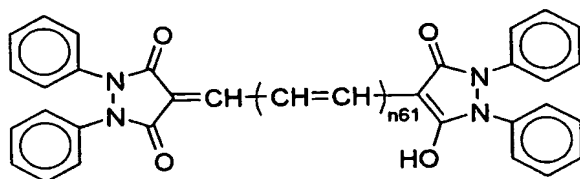
	n_{61}
DD-7	0
DD-8	1
DD-9	2



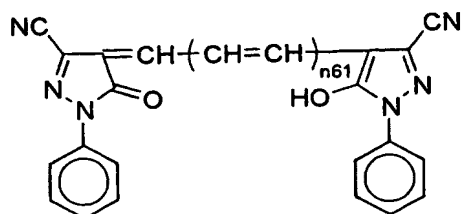
	n_{61}
DD-10	0
DD-11	1
DD-12	2



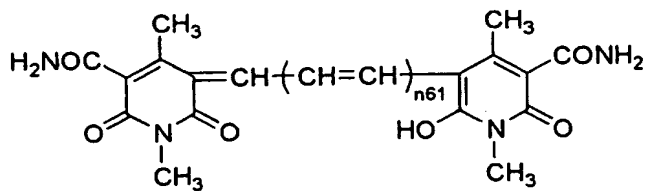
	n_{61}
DD-13	0
DD-14	1
DD-15	2



	n_{61}
DD-16	0
DD-17	2
DD-18	3



	n_{61}
DD-19	1
DD-20	2

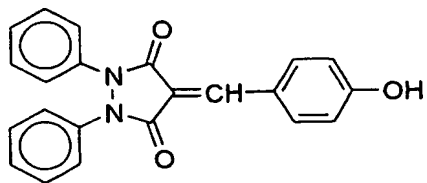


	n_{61}
DD-21	1
DD-22	2

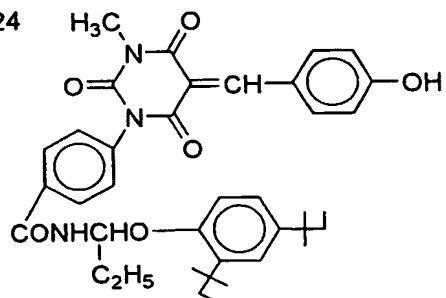
【0 3 5 0】

【化 6 3】

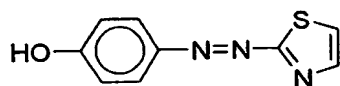
DD-23



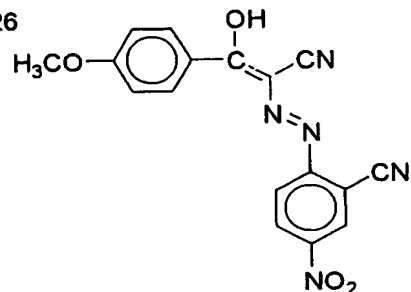
DD-24



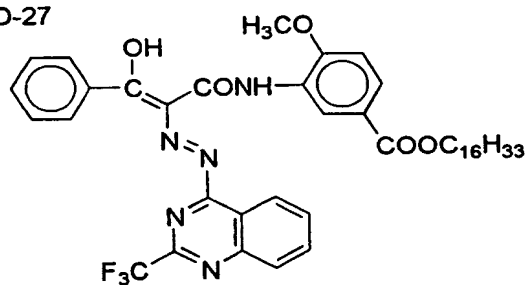
DD-25



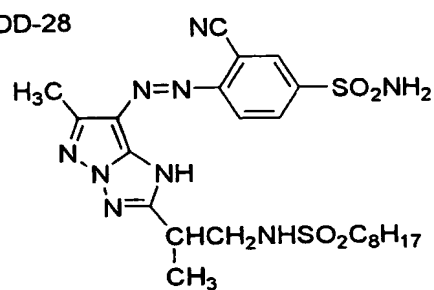
DD-26



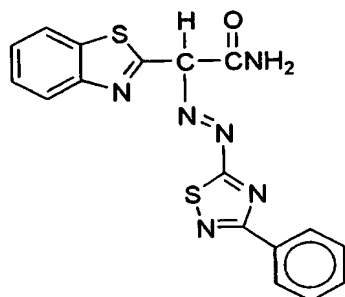
DD-27



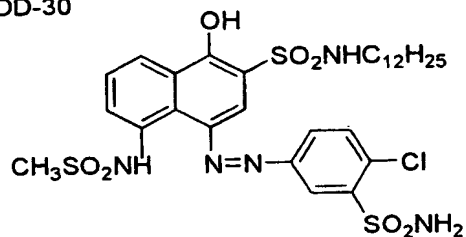
DD-28



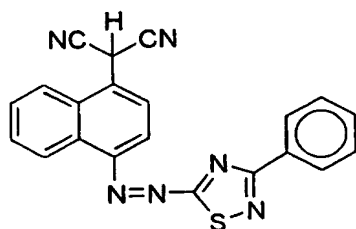
DD-29



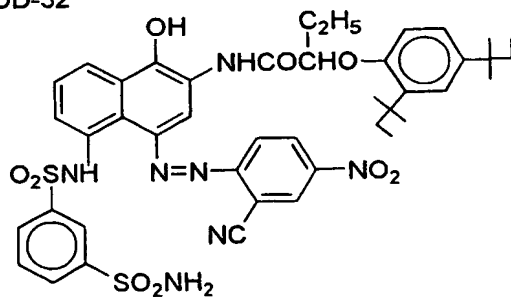
DD-30



DD-31

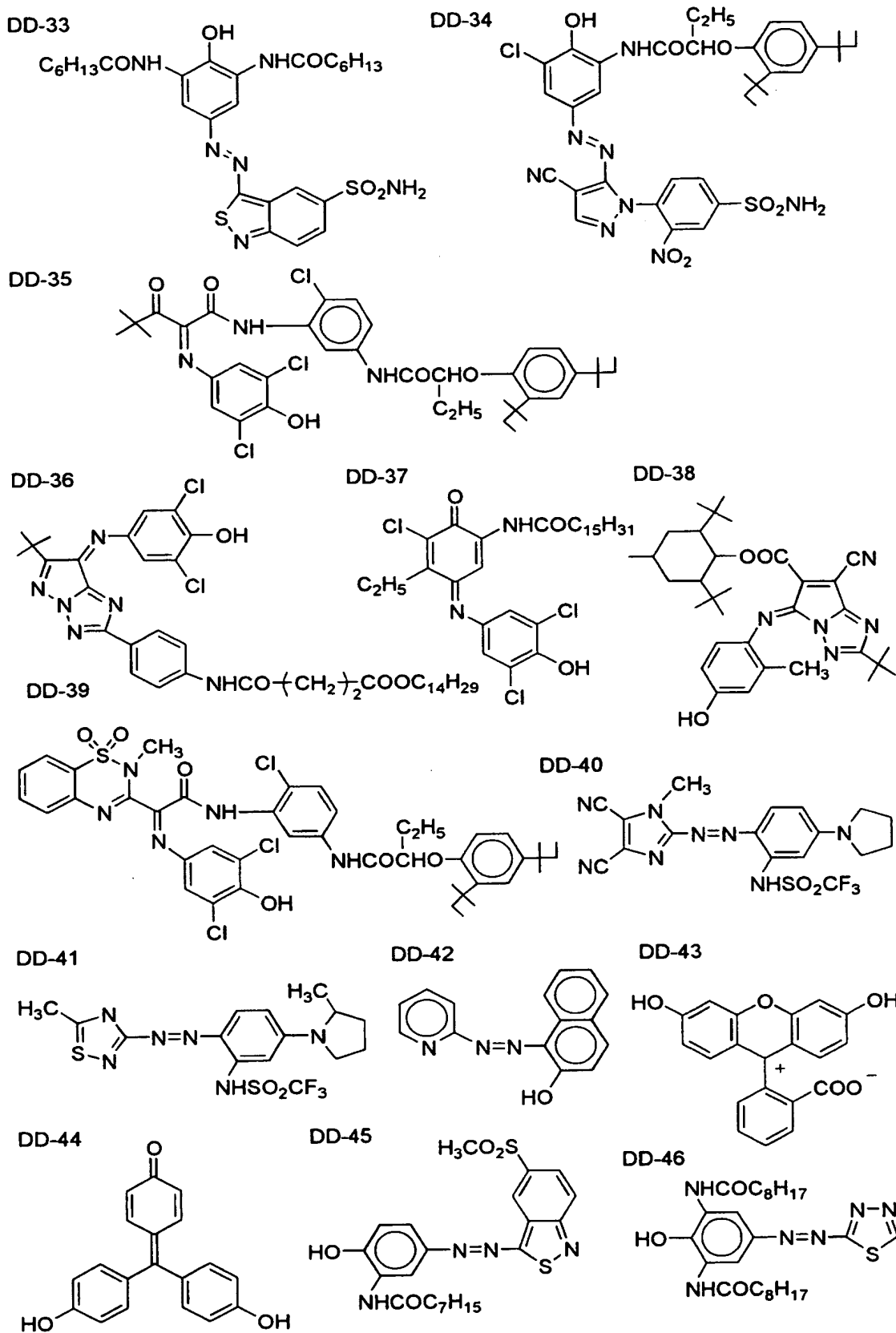


DD-32



【 0 3 5 1 】

【化 6 4】



本発明の色素前駆体が、塩基発色型色素前駆体であるとき、塩基発生剤の他に、さらに塩基増殖剤を含んでも良い。

【 0 3 5 2 】

本発明の塩基増殖剤は、塩基が存在しない場合は安定であるのに対し、塩基が存在すると分解して塩基を放出し、その塩基でまた別の塩基増殖剤を分解させてまた塩基を放出する、というように塩基発生剤により発生した少量の塩基をトリガーとして塩基を増殖する化合物である。

【0353】

その際、塩基増殖剤としては、前記一般式(35)で表されることが好ましい。

【0354】

一般式(35)中、 R_{121} 、 R_{122} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し(以上置換基として好ましくは R_1 にて挙げた置換基の例に同じ)、より好ましくは水素原子、アルキル基、またはシクロアルキル基を表し、さらに好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、またはシクロペンチル基を表す。

【0355】

R_{121} 、 R_{122} は互いに連結して環を形成しても良く、形成するヘテロ環として好ましくは、ピペリジン環、ピロリジン環、ピペラジン環、モロホリン環、ピリジン環、キノリン環、またはイミダゾール環であり、より好ましくは、ピペリジン環、ピロリジン環、またはイミダゾール環であり、最も好ましくはピペリジン環である。

【0356】

R_{121} 、 R_{122} のより好ましい組み合わせとしては、 R_{121} が置換しても良いシクロヘキシル基で R_{122} が水素原子、 R_{121} が置換しても良いアルキル基で R_{122} が水素原子、 R_{121} 、 R_{122} が連結してピペリジン環またはイミダゾール環を形成、等が挙げられる。

【0357】

R_{123} 、 R_{124} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)、好ましくは水素原子、アリール基またはアリールスルホニル基を表し、より好ましくはアリール基を表す。

【0358】

R_{123} 、 R_{124} は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環として好ましくはフルオレン環が挙げられる。

【0359】

R_{125} 、 R_{126} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)、好ましくは水素原子またはアルキル基を表し、より好ましくは水素原子またはメチル基を表す。

【0360】

n_{102} は0または1の整数を表し、好ましくは1を表す。

【0361】

本発明の塩基増殖剤はより好ましくは一般式(36-1)または(36-2)で表される化合物である。

【0362】

一般式(36-1)、(36-2)中、 R_{121} 、 R_{122} は一般式(35)と同義である。

【0363】

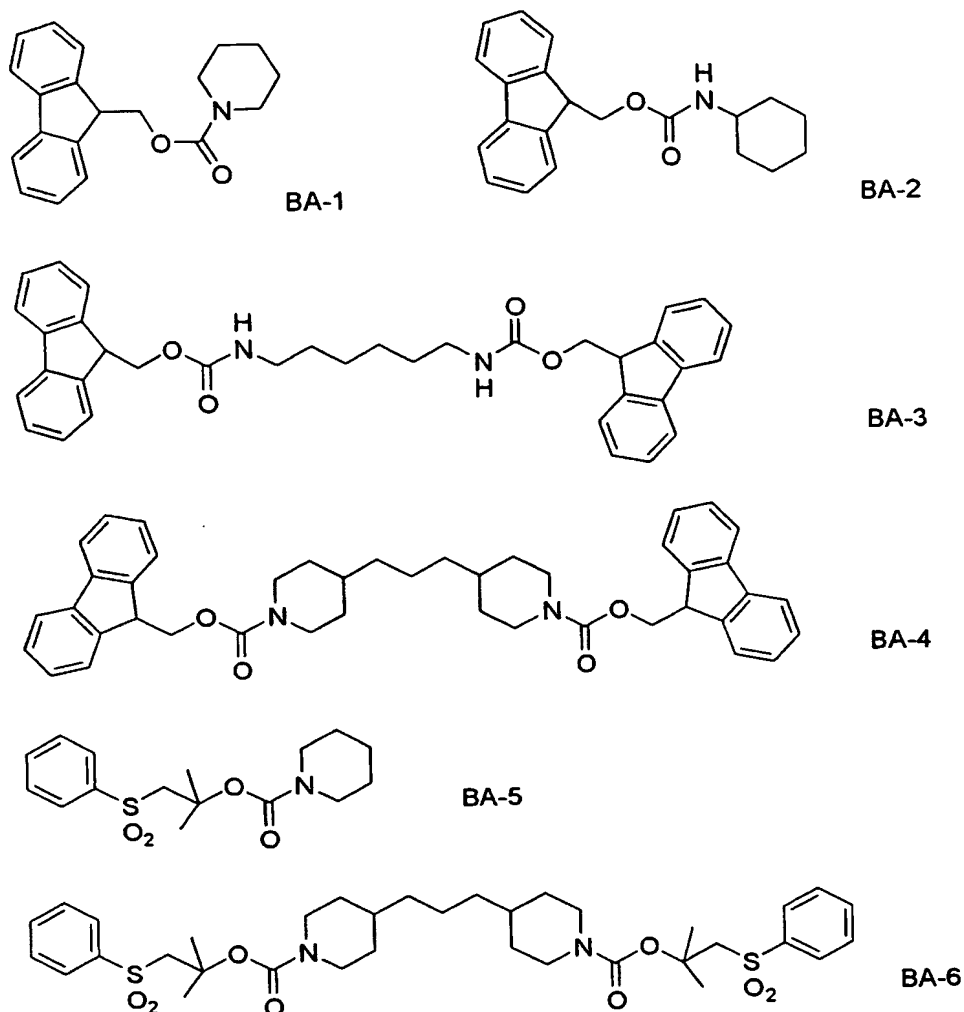
本発明の塩基増殖剤は一般式(36-1)で表される化合物であることがより好ましい。

【0364】

以下に本発明の塩基増殖剤の具体例を示すが本発明はこれに限定されるわけではない。

【0365】

【化 6 5】



塩基増殖時には加熱することが好ましいため、本発明の2光子吸収光記録材料において塩基増殖剤を用いる場合は、第2の工程またはそれとは別の定着工程にて熱処理することが好ましい。

【0366】

次に、本発明の色素前駆体が、2光子吸収化合物または発色体励起状態との電子移動またはエネルギー移動により共有結合を切断する機能を有する有機化合物部位と、共有結合している際と放出された際に発色体となる特徴を有する有機化合物部位が共有結合している化合物である場合について説明する。

【0367】

その際、本発明の色素前駆体群が、少なくとも前記一般式(32)にて表される色素前駆体を含むことが好ましい。

【0368】

一般式(32)中、A1とPDは共有結合しており、A1は2光子吸収化合物または発色体励起状態との電子移動またはエネルギー移動によりPDとの共有結合を切断する機能を有する有機化合物部位であり、PDはA1と共有結合している際とA1との共有結合が切断されて放出された際に発色体となる特徴を有する有機化合物部位を表す。

【0369】

なお、A1は2光子吸収化合物または発色体励起状態との電子移動によりPDとの共有結合を切断する機能を有する有機化合物部位であることがより好ましい。

【0370】

PDとして好ましくは解離型アゾ色素、解離型アゾメチン色素、解離型オキソノール色素、解離型アリーリデン色素等の解離型色素、またはトリフェニルメタン色素、キサントレン（フルオラン）色素等のいわゆる「ロイコ色素」となりうる色素などのいずれかから成る基であり、これらはクロモフォア上でA1と共有結合で連結している。

【0371】

PDとしては解離型アゾ色素、解離型アゾメチン色素、解離型オキソノール色素、解離型アリーリデン色素のいずれかであることがより好ましい。

【0372】

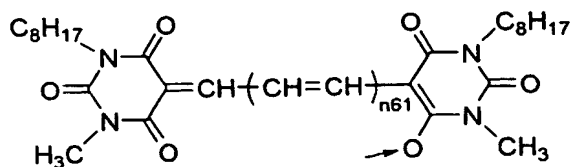
PDとしては、A1と共有結合している際は無色または淡色、あるいは吸収が短波長で、A1との共有結合が切断されて放出された際は強く着色または吸収が長波長化することが好ましい。

【0373】

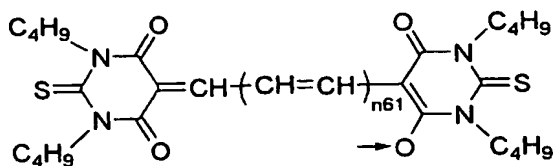
以下にPDの好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0374】

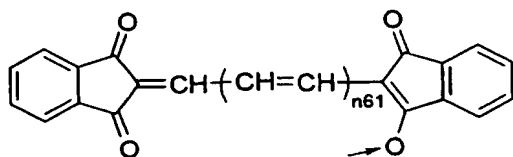
【化 6 6】



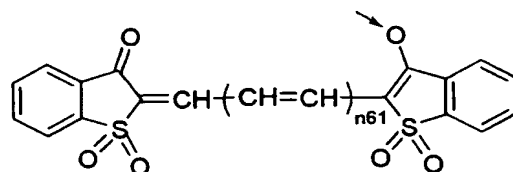
	n_{61}
PD-1	1
PD-2	2
PD-3	3



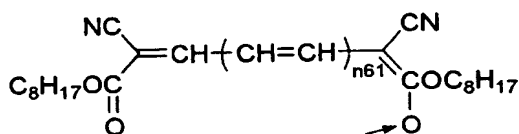
	n_{61}
PD-4	0
PD-5	1
PD-6	2



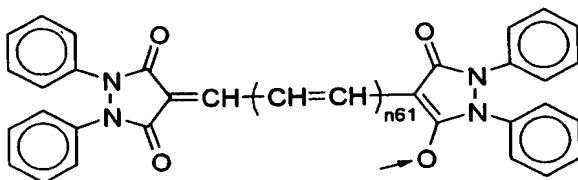
	n_{61}
PD-7	0
PD-8	1
PD-9	2



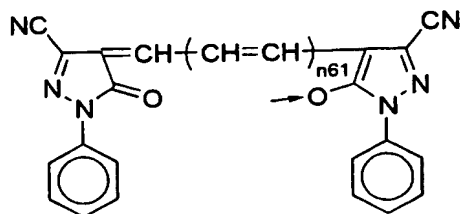
	n_{61}
PD-10	0
PD-11	1
PD-12	2



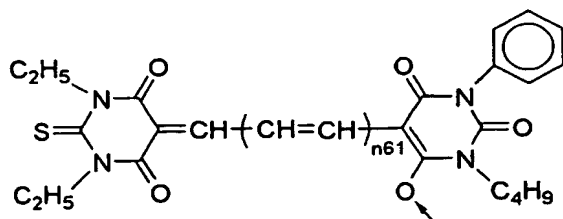
	n_{61}
PD-13	0
PD-14	1
PD-15	2



	n_{61}
PD-16	0
PD-17	2
PD-18	3



	n_{61}
PD-19	1
PD-20	2

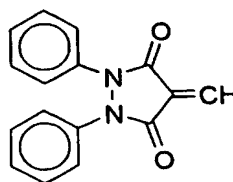


	n_{61}
PD-21	0
PD-22	1

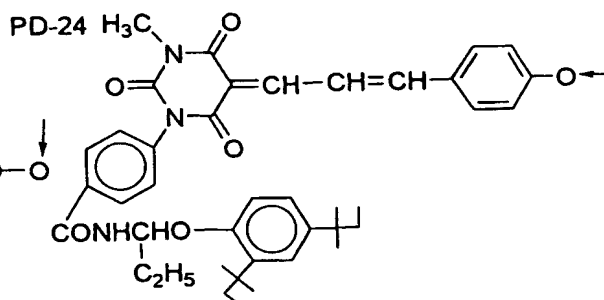
【0375】

【化 67】

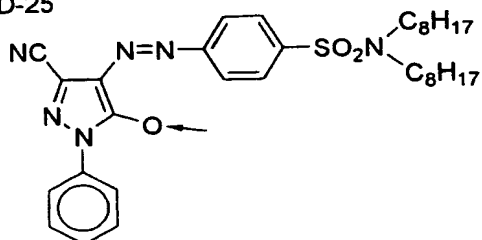
PD-23



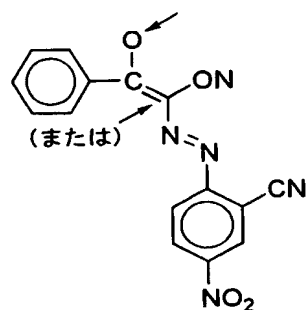
PD-24



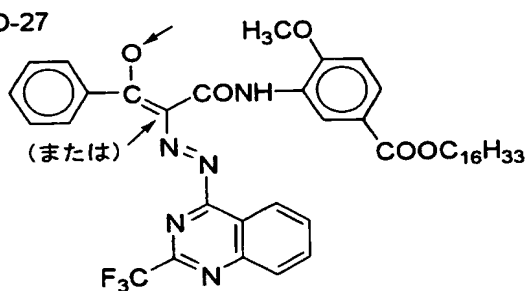
PD-25



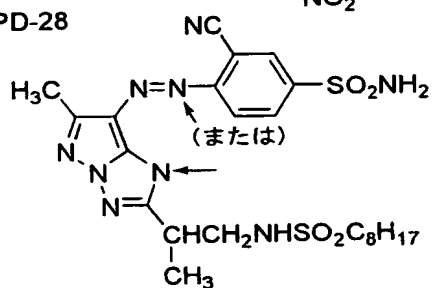
PD-26



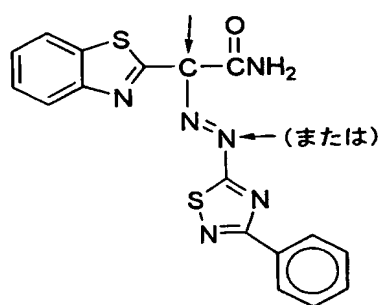
PD-27



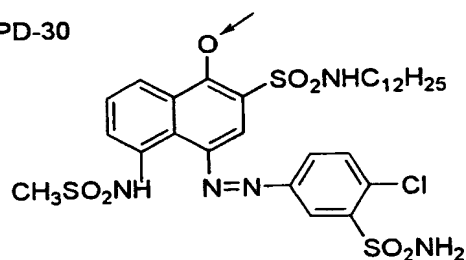
PD-28



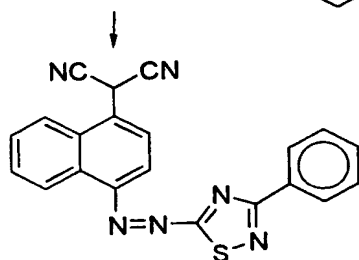
PD-29



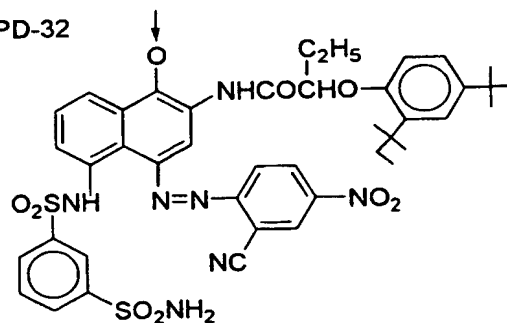
PD-30



PD-31

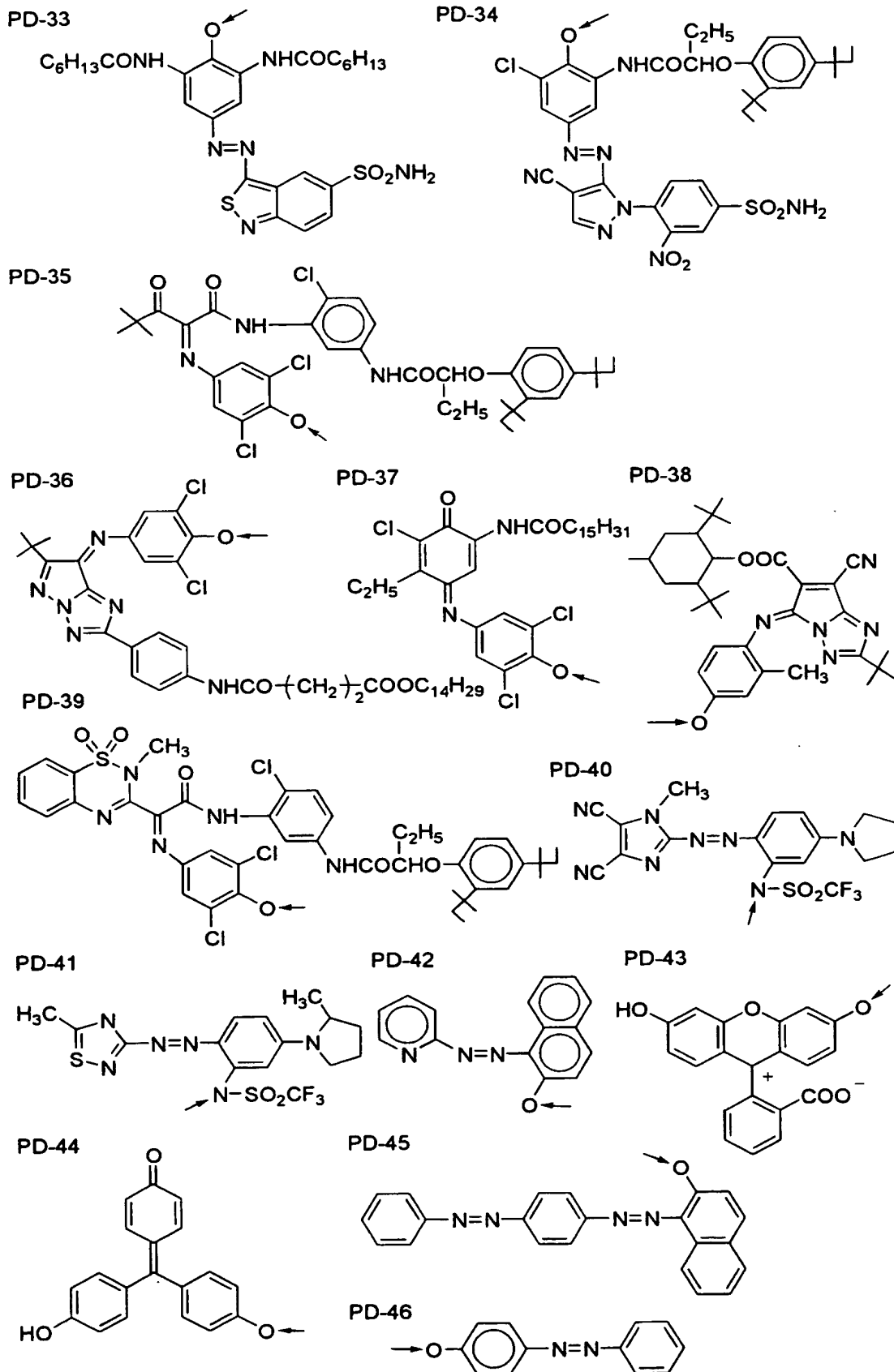


PD-32



【0376】

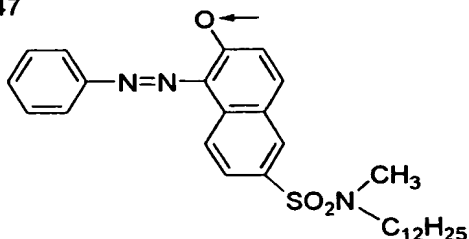
【化 68】



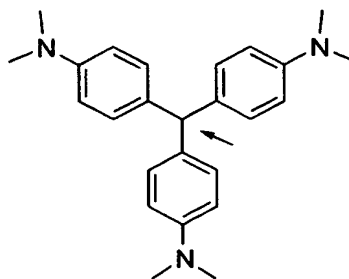
【0377】

【化 6 9】

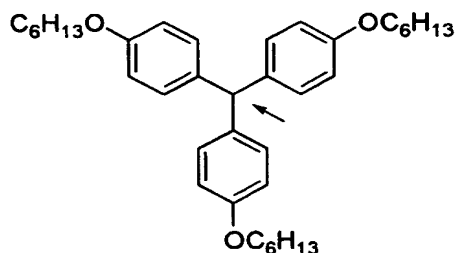
PD-47



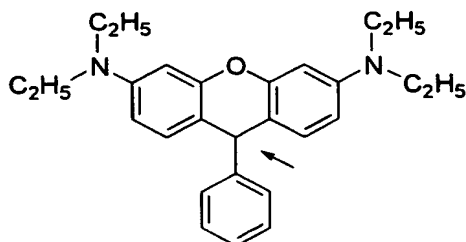
PD-48



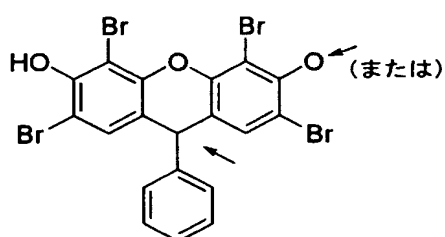
PD-49



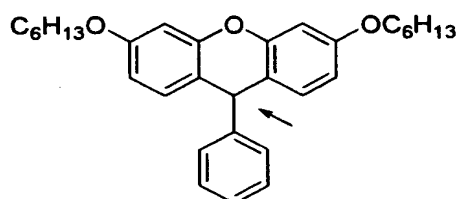
PD-50



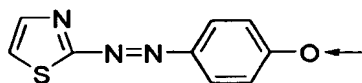
PD-51



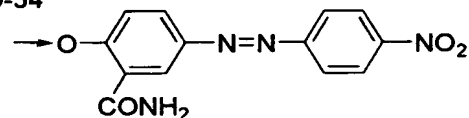
PD-52



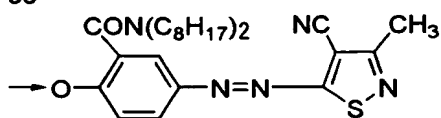
PD-53



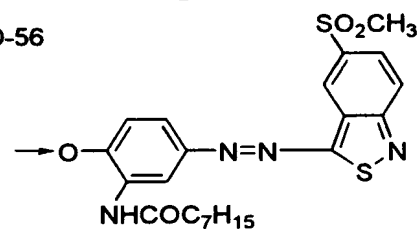
PD-54



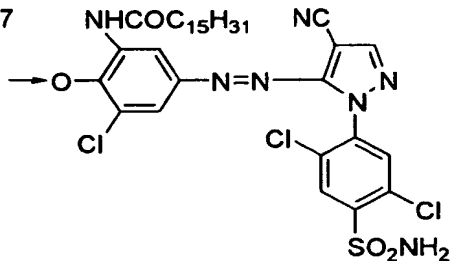
PD-55



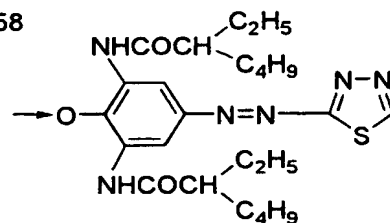
PD-56



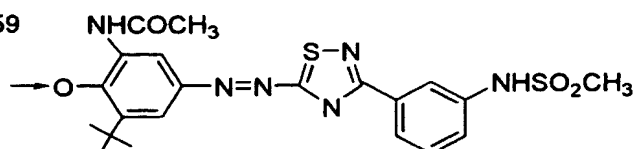
PD-57



PD-58



PD-59



PDはA1と共有結合を作る際、色素クロモフォア上であればA1上のどの部分で共有結合しても良いが、上図で矢印で示した原子でA1と共有結合することが好ましい。

【 0 3 7 8 】

一般式 (32) の色素前駆体が一般式 (33-1) ~ (33-6) のいずれかで表され

る化合物であることがより好ましい。

【0379】

一般式(33-1)～(33-6)中、PDは一般式(32)と同義である。

【0380】

一般式(33-1)にて、 R_{71} は水素原子または置換基(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)を表し、好ましくはアルキル基またはアリール基を表し、より好ましくは t -ブチル基である。

【0381】

R_{72} は置換基(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)を表し、好ましくは電子吸引性基を表し、より好ましくはニトロ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、またはハロゲン原子を表す。 a_{71} は0～5の整数を表し、 a_{71} が2以上の時、複数の R_{72} は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良い。 a_{71} は好ましくは1または2であり、2位か4位に R_{72} が置換することが好ましい。

【0382】

一般式(33-2)にて、 R_{73} は置換基(置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)を表し、好ましくは電子吸引性基を表し、より好ましくはニトロ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン原子を表し、より好ましくはニトロ基を表す。 a_{72} は0～5の整数を表し、 a_{72} が2以上の時、複数の R_{73} は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良い。 a_{72} は好ましくは1または2であり、 a_{72} が1の時、2位に置換することが好ましく、 a_{72} が2の時、2位、4位または2位、6位に置換することが好ましく、2位、6位に置換することがより好ましい。

【0383】

a_{73} は0または1を表す。

【0384】

一般式(33-3)にて、 $R_{74} \sim R_{77}$ はそれぞれ独立にアルキル基を表し、好ましくはいずれもメチル基を表す。

【0385】

一般式(33-4)にて、 R_{78} 、 R_{79} はそれぞれ独立に置換基(以上置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)を表し、 R_{79} は好ましくはアルコキシ基を表し、より好ましくはメトキシ基を表す。 a_{74} 、 a_{75} はそれぞれ独立に0～5の整数を表し、 a_{74} 、 a_{75} が2以上の時、複数の R_{78} 、 R_{79} は同じでも異なっても良く、互いに連結して環を形成しても良い。 a_{74} 、 a_{75} は好ましくは0～2であり、 a_{74} はより好ましくは0または1であり、 a_{75} はより好ましくは2である。 a_{75} が2の際、3位及び5位に R_{79} が置換することが好ましい。

【0386】

a_{76} は0または1を表す。

【0387】

一般式(33-5)にて、 R_{80} 、 R_{81} はそれぞれ独立に水素原子または置換基(以上置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)を表し、 R_{80} と R_{81} は互いに連結して環を形成しても良く、形成する環としてはベンゼン環、ノルボルネン環が好ましい。環を形成しない際は R_{80} 、 R_{81} 共水素原子であることが好ましい。

【0388】

一般式(33-6)にて、 R_{82} 、 R_{83} はそれぞれ独立に置換基(以上置換基として好ましくは R_{203} にて挙げた置換基の例に同じ)を表し、好ましくはアルキル基、アルケニル基、またはアリール基を表す。 R_{82} と R_{83} は互いに連結して環を形成することが好ましく、形成する環としては、フルオレン環、ジベンゾピラン環、またはテトラヒドロナフタレン環が好ましい。

【0389】

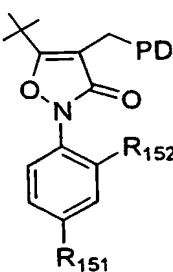
一般式(32)で表される色素前駆体として好ましくは、一般式(33-1)、(33-2)、または(33-4)で表される化合物である。

【0390】

以下に、一般式(33-1)～(33-6)で表される本発明の色素前駆体の好ましい例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

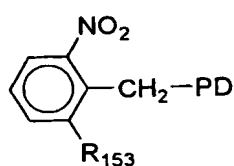
【0391】

【化70】

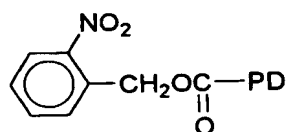
	R ₁₅₁	R ₁₅₂	PD	
	E-1	—CONHC ₁₆ H ₃₃	—NO ₂	PD-2
	E-2	—SO ₂ NHC ₁₆ H ₃₃	"	PD-9
	E-3	—CONHC ₁₆ H ₃₃	"	PD-12
	E-4	"	"	PD-23
	E-5	"	"	PD-24
	E-6	—SO ₂ NHC ₁₆ H ₃₃	"	PD-25
	E-7	—CONHC ₁₆ H ₃₃	—H	PD-26
	E-8	—OC ₈ H ₁₇	—Cl	PD-28
	E-9	—CONHC ₁₆ H ₃₃	—CN	PD-36
	E-10	—C ₈ H ₁₇	—NO ₂	PD-37
	E-11	—CONHC ₁₆ H ₃₃	"	PD-33
	E-12	"	"	PD-34
	E-13	"	"	PD-30
	E-14	"	"	PD-32
	E-15	"	"	PD-35
	E-16	"	"	PD-55
	E-17	"	"	PD-59
	E-18	"	"	PD-56
	E-19	"	"	PD-58

【0392】

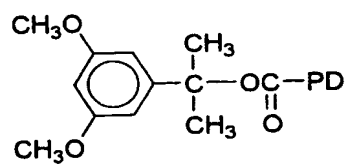
【化 7 1】



	R ₁₅₃	PD
E-20	H	PD-21
E-21	"	PD-11
E-22	-NO ₂	PD-6
E-23	H	PD-17
E-24	"	PD-23
E-25	-NO ₂	PD-24
E-26	H	PD-30
E-27	-NO ₂	PD-33
E-28	H	PD-29
E-29	-NO ₂	PD-38
E-30	H	PD-39
E-31	"	PD-55
E-32	-NO ₂	PD-56
E-33	H	PD-49
E-34	"	PD-57



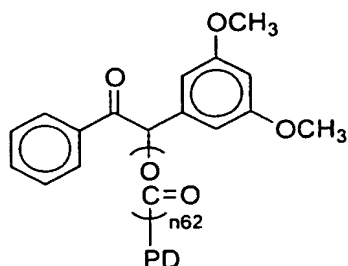
	PD
E-35	PD-6
E-36	PD-30
E-37	PD-36
E-38	PD-23
E-39	PD-59
E-40	PD-44



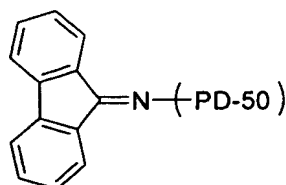
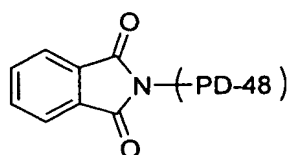
	PD
E-41	PD-17
E-42	PD-24
E-43	PD-31
E-44	PD-40
E-45	PD-45

【0393】

【化 7 2】



	PD	n ₆₂
E-46	PD-15	0
E-47	PD-32	0
E-48	PD-37	0
E-49	PD-51	1



なお、本発明の色素前駆体が、少なくとも前記一般式 (32) または (33-1) ~ (33-6) にて表される色素前駆体であるとき、本発明の2光子吸収光記録材料は、生成する解離型色素を解離させる目的で、必要によりさらに塩基を含むことも好ましい。塩基は有機塩基でも無機塩基でも良く、好ましくは例えば、アルキルアミン類、アニリン類、イミダゾール類、ピリジン類、炭酸塩類、水酸化物塩類、カルボン酸塩類、金属アルコキシドなどが挙げられる。あるいは、それらの塩基を含むポリマーも好ましく挙げられる。

【0394】

次に、本発明の色素前駆体が2光子吸収化合物または発色体励起状態との電子移動により反応し吸収形を変化させることができる化合物である場合を説明する。前記を起こすことができる化合物は、いわゆる「エレクトロクロミック化合物」として総称されている。

【0395】

本発明で色素前駆体として用いるエレクトロクロミック化合物として好ましくは、ポリピロール類 (好ましくは例えばポリピロール、ポリ (N-メチルピロール)、ポリ (N-メチルインドール)、ポリピロロピロール)、ポリチオフェン類 (好ましくは例えばポリチオフェン、ポリ (3-ヘキシルチオフェン)、ポリイソチアナフテン、ポリジチエノチオフェン、ポリ (3, 4-エチレンジオキシ) チオフェン)、ポリアニリン (好ましくは例えばポリアニリン、ポリ (N-ナフチルアニリン)、ポリ (o-フェニレンジアミン)、ポリ (アニリン-m-スルホン酸)、ポリ (2-メトキシアニリン)、ポリ (o-アミノフェノール))、ポリ (ジアリールアミン)、ポリ (N-ビニルカルバゾール)、Coピリジノポルフィラジン錯体、Niフェナントロリン錯体、Feバソフェナントロリン錯体である。

【0396】

またさらに、ビオローゲン類、ポリビオローゲン類、ランタノイドジフタロシアニン類、スチリル色素類、TNF類、TCNQ/TTF錯体類、Ruトリスピリジル錯体類等のエレクトロクロミック材料も好ましい。

【0397】

色素前駆体が2光子吸収化合物または発色体励起状態との電子移動により反応し吸収形を変化させることができる化合物である場合、本発明の色素前駆体は少なくとも下記一般式 (37) で表わされる色素前駆体であることが好ましい。

【0398】

一般式 (37) 中、R₁₃₁は水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基のいずれかを表し (以上置換基として好ましくはR₂₄にて挙げた例に同じ)、好ましくはアルキル基を表す。

【0399】

X₁₃₁は-O-、-S-、-NR₁₃₅-、-CR₁₃₆R₁₃₇-のいずれかを表し、R₁₃₅は水素原

子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基のいずれかを表し（以上置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた例に同じ）、好ましくはアルキル基を表す。 R_{136} 、 R_{137} はそれぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれかを表し（以上置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた例に同じ）、好ましくはアルキル基を表し、より好ましくは共にメチル基を表す。 X_{131} は好ましくは $-CR_{136}R_{137}-$ を表す。

【0400】

R_{132} 、 R_{133} 、 R_{138} 、 R_{139} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し（置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた例に同じ）、好ましくは水素原子である。

【0401】

R_{134} は置換基を表し（置換基として好ましくは R_{24} にて挙げた例に同じ）、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはシアノ基を表す。

【0402】

n_{131} は0から4までの整数を表し、好ましくは0または1を表す。

【0403】

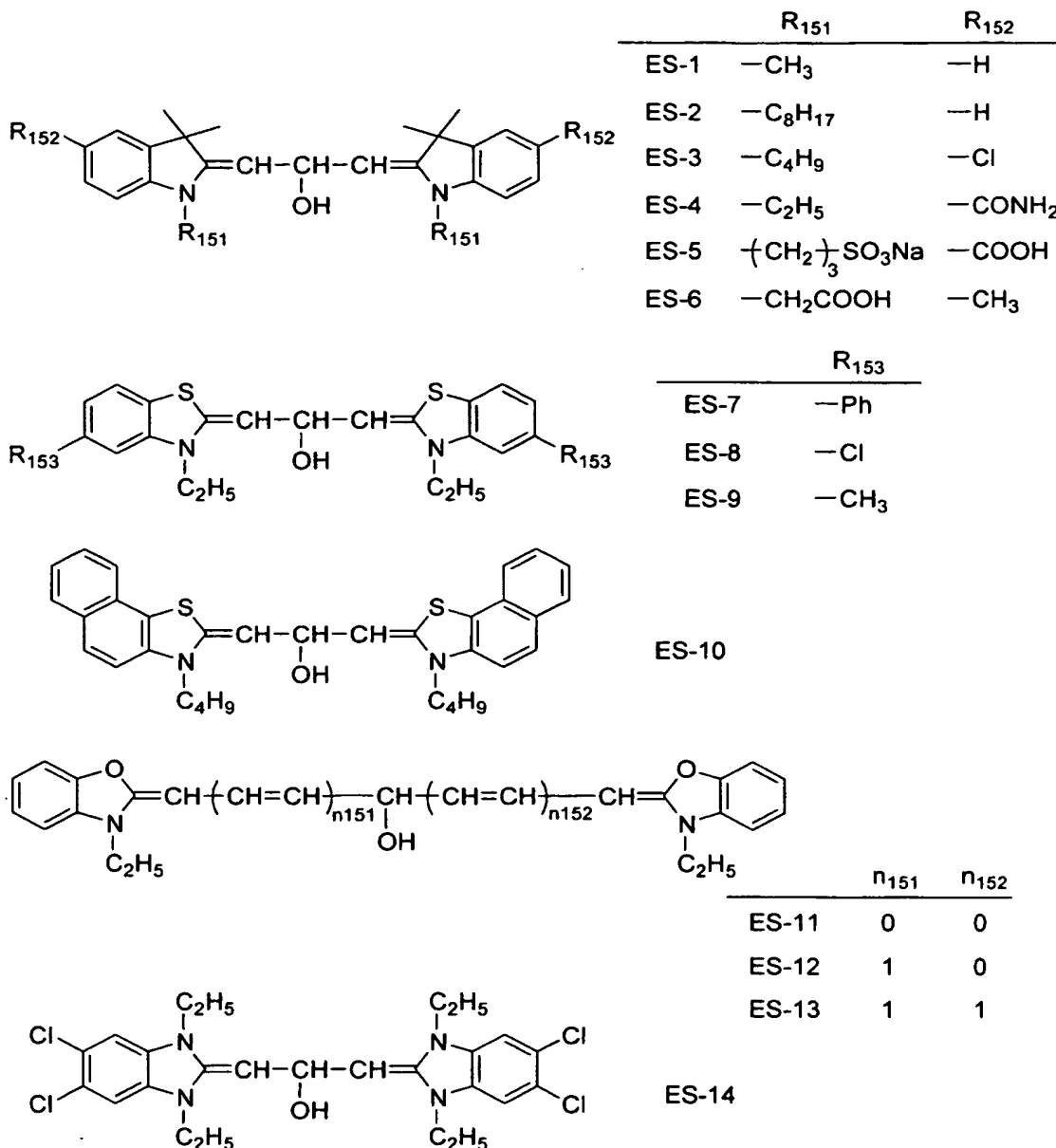
n_{132} は0から3までの整数を表し、好ましくは0～2の整数を表す。

【0404】

以下に一般式(37)で表される本発明の色素前駆体の好ましい例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0405】

【化 7 3】



本発明の色素前駆体は市販品であるか、あるいは公知の方法により合成することができる。

【0406】

本発明の2光子吸収光記録材料には、2光子吸収化合物または発色体のラジカルカチオンを還元する能力を有する電子供与性化合物、もしくは2光子吸収化合物または発色体のラジカルアニオンを酸化する能力を有する電子受容性化合物を好ましく用いることができる。

【0407】

電子供与性化合物として好ましくは例えば、アルキルアミン類（好ましくは例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、N、N-ジメチルドデシルアミン、トリエタノールアミン、トリエトキシエチルアミン）、アニリン類（好ましくは例えば、N、N-ジオクチルアニリン、N、N-ジメチルアニリン、4-メトキシ-N、N-ジブチルアニリン、2-メトキシ-N、N-ジブチルアニリン）、フェニレンジアミン類（好ましくは例えば、N、N、N'、N'-テトラメチル-1，4-フェニレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラメチル-1，2-フェニレンジアミン、N、N、N'、N'-テトラエチル

ー1, 3-フェニレンジアミン、N, N'-ジブチルフェニレンジアミン)、トリフェニルアミン類(好ましくは例えばトリフェニルアミン、トリ(4-メトキシフェニル)アミン、トリ(4-ジメチルアミノフェニル)アミン、TPD)、カルバゾール類(好ましくは例えば、N-ビニルカルバゾール、N-エチルカルバゾール)、フェノチアジン類(好ましくは例えば、N-メチルフェノチアジン、N-フェニルフェノチアジン)、フェノキサジン類(好ましくは例えば、N-メチルフェノキサジン、N-フェニルフェノキサジン)、フェナジン類(好ましくは例えば、N, N'-ジメチルフェナジン、N, N'-ジフェニルフェナジン)、ハイドロキノン類(好ましくは例えば、ハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノン、2, 5-ジクロロハイドロキノン、2, 3, 4, 5-テトラクロロハイドロキノン、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジシアノハイドロキノン、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノハイドロキノン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、9, 10-ジヒドロキシアントラセン)、カテコール類(好ましくは例えば、カテコール、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン)、アルコキシベンゼン類(好ましくは例えば、1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジブトキシベンゼン、1, 2, 4-トリブトキシベンゼン、1, 4-ジヘキシルオキシベンゼン)、アミノフェノール類(好ましくは例えば、4-(N, N-ジエチルアミノ)フェノール、N-オクチルアミノフェノール)、イミダゾール類(好ましくは例えば、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、N-オクチルイミダゾール、N-ブチル-2-メチルイミダゾール)、ピリジン類(好ましくは例えばピリジン、ピコリン、ルチジン、4-t-ブチルピリジン、4-オクチルオキシピリジン、4-(N, N-ジメチルアミノ)ピリジン、4-(N, N-ジブチルアミノ)ピリジン、2-(N-オクチルアミノ)ピリジン)、メタロセン類(好ましくは例えば、フェロセン、チタノセン、ルテノセン)、金属錯体類(好ましくは例えば、Ruビスビピリジン錯体類、Cuフェナントロリン錯体類、Coトリスビピリジン錯体類、Fe EDTA錯体類、他にもRu、Fe、Re、Pt、Cu、Co、Ni、Pd、W、Mo、Cr、Mn、Ir、Ag錯体等)、半導体微粒子(好ましくは例えば、Si、CdSe、GaP、PbS、ZnS)等が挙げられる。

【0408】

一方、電子受容性化合物として好ましくは例えば、電子求引性基が導入された芳香族化合物(好ましくは例えば、1, 4-ジニトロベンゼン、1, 4-ジシアノベンゼン、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジシアノベンゼン、4-ニトロ-1, 2-ジシアノベンゼン、4-オクタンスルホニル-1, 2-ジシアノベンゼン、1, 10-ジシアノアントラセン)、ヘテロ環化合物または電子求引性基が導入されたヘテロ環化合物(好ましくは例えば、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、ジクロロピラジン、3-シアノピラゾール、4, 5-ジシアノ-1-メチル-2-オクタノイルアミノイミダゾール、4, 5-ジシアノ-イミダゾール、2, 4-ジメチル-1, 3, 4-チアジアゾール、5-クロロ-3-フェニル-1, 2, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、N-ブチル-1, 2, 4-トリアゾール)、N-アルキルピリジニウム塩類(好ましくは例えば、N-ブチルピリジニウムヨージド、N-ブチルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N-ブチル-3-エトキシカルボニル-ピリジニウムブタンスルホネート、N-オクチル-3-カルバモイルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N, N-ジメチルピオローゲンジ(ヘキサフルオロホスフェート)、N, N-ジフェニルピオローゲンビス(ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド)、ベンゾキノン類(好ましくは例えば、ベンゾキノン、2, 5-ジメチルベンゾキノン、2, 5-ジクロロベンゾキノン、2, 3, 4, 5-テトラクロロベンゾキノン、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジシアノベンゾキノン、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン)、イミド類(好ましくは例えば、N, N'-ジオクチルピロメリットイミド、4-ニトロ-N-オクチルフタルイミド)、金属錯体類(好ましくは例えば、Ruトリスビピリジン錯体類、Ruビスビピリジン錯体類、Coトリスビピリジン錯体類、Crトリスビピリジン錯体類、PtCl₆錯体類、他にもRu、Fe、Re、Pt、Cu、Co、Ni、Pd、W、Mo、Cr、Mn、Ir、Ag錯体等)、半導体微粒子(好ましくは例えば、TiO₂、Nb₂O₅、ZnO、SnO₂、F

e_2O_3 、 WO_3) 等が挙げられる。

【0409】

電子供与性化合物の酸化電位は2光子吸収化合物または発色体の酸化電位、もしくは2光子吸収化合物または発色体の励起状態の還元電位よりも卑（マイナス側）であることが好ましく、電子受容性化合物の還元電位は2光子吸収化合物または発色体の還元電位、もしくは2光子吸収化合物または発色体の励起状態の酸化電位よりも貴（プラス側）であることが好ましい。

【0410】

次に本発明の2光子吸収光記録材料における重合性化合物について説明する。

【0411】

本発明の2光子吸収光記録材料においては、重合性化合物とバインダーの屈折率が異なることが好ましい。その結果、第2の工程（場合により第1の工程も）により起こる光重合によって、記録部と非記録部にて重合性化合物及びその重合反応物とバインダーとの組成比の不均一化が起り、屈折率変調による記録が可能になる。

【0412】

重合性化合物とバインダーの屈折率の違いは、重合性化合物の方がより屈折率が大きくても、バインダーの方がより屈折率が大きくてもどちらでも構わないが、重合性化合物の方がバインダーよりも屈折率が大きいことがより好ましい。

【0413】

屈折率変調を大きくするためには重合性化合物とバインダーのバルクでの屈折率差は大きいことが好ましく、屈折率差は0.01以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましく、0.1以上であることがさらに好ましい。

【0414】

そのためには、重合性化合物またはバインダーのいずれか一方が、少なくとも1個の、アリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または硫黄原子を含み、残りの一方はそれらを含まないことが好ましく、より好ましくは、重合性化合物が少なくとも1個の、アリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または硫黄原子を含み、バインダーはそれらを含まないことが好ましい。

【0415】

また、屈折率変調を大きくするためには、2光子吸収光記録材料中、重合性化合物が移動しやすいことが好ましい。

【0416】

本発明の重合性化合物とは、2光子吸収化合物（または発色体）と重合開始剤に光を照射することにより発生したラジカルまたは酸（ブレンステッド酸またはルイス酸）により、付加重合を起こしてオリゴマーまたはポリマー化が可能な化合物のことである。

【0417】

本発明の重合性化合物としては、単官能性でも多官能性でも良く、一成分でも多成分でも良く、モノマー、プレポリマー（例えばダイマー、オリゴマー）でもこれらの混合物でもいずれでも良いが、モノマーであることが好ましい。

【0418】

また、その形態は、室温において液状であっても固体状であっても良いが、沸点100℃以上の液状であるか、沸点100℃以上の液状モノマーと固体状モノマーの混合物であることが好ましい。

【0419】

本発明の重合性化合物は、ラジカル重合可能な重合性化合物とカチオンまたはアニオン重合可能な重合性化合物に大別される。

【0420】

以下に、ラジカル重合可能な重合性化合物とカチオンまたはアニオン重合可能な重合性化合物ごとに、A)屈折率：重合性化合物>バインダーの場合と、B)屈折率：バインダー>重合性化合物、の場合にわけて好ましい重合性化合物の例を説明する。

【0421】

A) 屈折率: 重合性化合物>バインダーの場合のラジカル重合性化合物の好ましい例

この場合、ラジカル重合性化合物は屈折率が高いことが好ましく、本発明の高屈折率ラジカル重合性化合物としては、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を分子中に有し、さらに少なくとも1個の、アリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または硫黄原子を含む化合物が好ましく、また沸点100℃以上の液体であることが好ましい。

【0422】

具体的には以下の重合性モノマー及びそれらから成るプレポリマー（ダイマー、オリゴマー等）が挙げられる。

【0423】

高屈折率ラジカル重合性モノマーとして好ましくは、スチレン、2-クロロスチレン、2-ブロモスチレン、メトキシスチレン、アクリル酸フェニル、アクリル酸p-クロロフェニル、アクリル酸2-フェニルエチル、アクリル酸2-フェノキシエチル、メタクリル酸2-フェノキシエチル、フェノールエトキシレートアクリレート、アクリル酸2-（p-クロロフェノキシ）エチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-（1-ナフチロキシ）エチル、2,2-ジ（p-ヒドロキシフェニル）プロパンジアクリレート又はジメタクリレート、2,2-ジ（p-ヒドロキシフェニル）プロパンジメタクリレート、ポリオキシエチル-2,2-ジ（p-ヒドロキシフェニル）プロパンジメタクリレート、ビスフェノール-Aのジ（2-メタクリロキシエチル）エーテル、エトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレート、ビスフェノール-Aのジ（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）エーテル、ビスフェノール-Aのジ（2-アクリロキシエチル）エーテル、テトラクロロ-ビスフェノール-Aのジ（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）エーテル、テトラクロロ-ビスフェノール-Aのジ（2-メタクリロキシエチル）エーテル、テトラブロモ-ビスフェノール-Aのジ（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）エーテル、テトラブロモ-ビスフェノール-Aのジ（2-メタクリロキシエチル）エーテル、ジフェノール酸のジ（3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル）エーテル、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、1,3,5-トリイソプロペニルベンゼン、ベンゾキノモノメタクリレート、アクリル酸2-〔β-（N-カルバジル）プロピオニロキシ〕エチル、フェニルチオアクリレート、4-ヨードフェニルアクリレートなどが挙げられ、より好ましくはアクリル酸2-フェノキシエチル、メタクリル酸2-フェノキシエチル、アクリル酸フェノールエトキシレートアクリレート、アクリル酸2-（p-クロロフェノキシ）エチル、アクリル酸p-クロロフェニル、アクリル酸フェニル、アクリル酸2-フェニルエチル、ビスフェノール-Aのジ（2-アクリロキシエチル）エーテル、エトキシ化ビスフェノール-Aジアクリレート、並びにアクリル酸2-（1-ナフチロキシ）エチルなどが挙げられる。

【0424】

本発明において有用である重合性化合物は液体であるが、それらはN-ビニルカルバゾール、H. カモガワらにより Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18巻、9~18頁（1979）に開示されているようなエチレン系不飽和カルバゾールモノマー、アクリル酸2-ナフチル、アクリル酸ペンタクロロフェニル、アクリル酸2,4,6-トリブロモフェニル、ビスフェノール-Aジアクリレート、アクリル酸2-（2-ナフチロキシ）エチル、並びにN-フェニルマレイミドのような第2の固体重合性化合物と混合して使用してよい。

B) 屈折率: バインダー>重合性化合物の場合のラジカル重合性化合物の好ましい例

この場合、ラジカル重合性化合物は屈折率が低いことが好ましく、本発明の低屈折率ラジカル重合性化合物としては、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を分子中に有し、さらにアリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、硫黄原子を一切含まないことが好ましい。

【0425】

また沸点 100℃以上の液体であることが好ましい。

【0426】

具体的には以下の重合性モノマー及びそれらから成るプレポリマー（ダイマー、オリゴマー等）が挙げられる。

【0427】

低屈折率ラジカル重合性モノマーとして好ましくは、アクリル酸 t-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、1,4-シクロヘキシルジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメタクリレート及び米国特許 3,380,831 中開示されている類縁化合物、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパンジアクリレート（462）、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-プロパンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、フマル酸ジアリル、アクリル酸 1H,1H-パーフロロオクチル、メタクリル酸 1H,1H,2H,2H-パーフロロオクチル、並びに 1-ビニル-2-ピロリジノンなどが挙げられ、より好ましくは、デカンジオールジアクリレート、アクリル酸イソボルニル、トリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、アクリル酸エトキシエトキシエチル、エトキシ化トリメチロールプロパンのトリアクリレートエステル、並びに 1-ビニル-2-ピロリジンなどが挙げられる。

【0428】

有用である重合性化合物は液体であるが、それらは、第2の固体重合性化合物モノマー、例えばN-ビニルカプロラクタム等と混合して使用してよい。

【0429】

本発明のカチオン重合性化合物は、2光子吸収化合物または発色体とカチオン重合開始剤により発生した酸により重合が開始される化合物で、本発明のアニオン重合性化合物は2光子吸収化合物または発色体とアニオン重合開始剤により発生した塩基により重合が開始される化合物であり、例えば「ケムテク・オクト・(Chemtech. Oct.)」[J. V. クリベロ(J. V. Crivello)、第624頁、(1980)]、特開昭62-149784号公報、日本接着学会誌[第26巻、No. 5、第179-187頁(1990)]などに記載されているような化合物が挙げられる。

【0430】

本発明のカチオン重合性化合物として好ましくは、オキシラン環、オキセタン環、ビニルエーテル基、N-ビニルカルバゾール部位を分子中に少なくとも1個以上有する化合物であり、より好ましくはオキシラン環部位を有する化合物である。

【0431】

本発明のアニオン重合性化合物として好ましくは、オキシラン環、オキセタン環、ビニルエーテル基、N-ビニルカルバゾール部位、電子吸引性置換基を備えるエチレン性二重結合部位、ラクトン部位、ラクタム部位、環状ウレタン部位、環状尿素部位、または、環状シロキサン部位を分子中に少なくとも1個有する化合物であり、より好ましくはオキシラン環部位を有する化合物である。

A) 屈折率: 重合性化合物>バインダーの場合のカチオンまたはアニオン重合性化合物の好

ましい例

この場合、カチオンまたはアニオン重合性化合物は屈折率が高いことが好ましく、本発明の高屈折率ラジカル重合性化合物としては、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を分子中に有し、さらに少なくとも1個のアリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、硫黄原子を含む化合物が好ましく、少なくとも1個のアリール基を含むことが好ましい。また沸点100℃以上の液体であることが好ましい。

【0432】

具体的には以下の重合性モノマー及びそれらから成るプレポリマー（ダイマー、オリゴマー等）が挙げられる。

【0433】

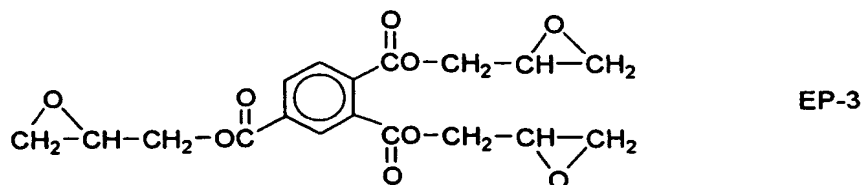
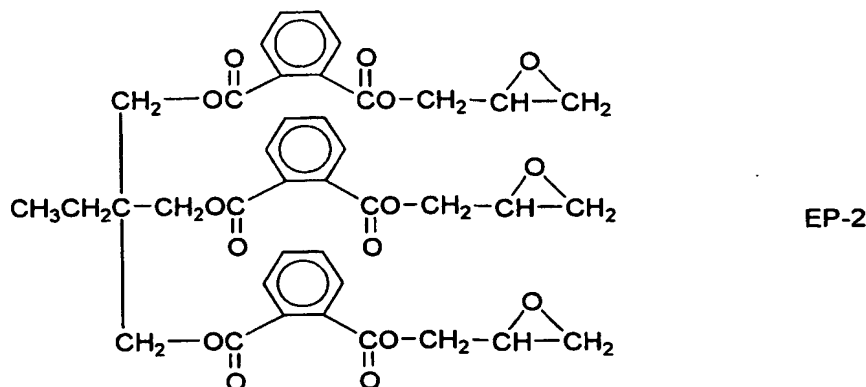
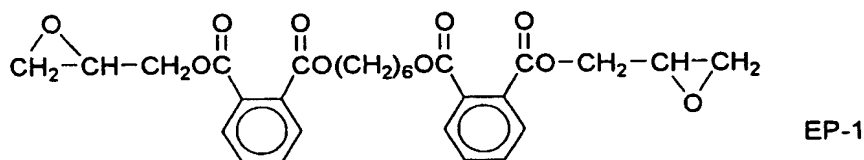
オキシラン環を有する高屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーとして好ましくは、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、p-ブロモステレンオキサイド、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノール-F-ジグリシジルエーテルなどが挙げられる。1,3-ビス(3',4'-エポキシシクロヘキシル)エチル-1,3-ジフェニル-1,3-ジメチルジシロキサンなどが挙げられる。

【0434】

また他に、以下に挙げられる化合物も高屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーとして好ましい。

【0435】

【化74】



オキセタン環を有する高屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーの具体例としては、前記のオキシラン環を有する高屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーの具体例のオキシラン環をオキセタン環に置き換えた化合物等が挙げられる。

【0436】

ビニルエーテル基部位を有する高屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーの具体例としては例えば、ビニル-2-クロロエチルエーテル、4-ビニルエーテルスチレン、ヒドロキシノンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、テトラブロモビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、フェノキシエチレンビニルエーテル、p-ブロモフェノキシエチレンビニルエーテルなどが挙げられる。

【0437】

他に、N-ビニルカルバゾールも高屈折率カチオン重合性モノマーとして好ましい。

B) 屈折率: バインダー>重合性化合物の場合のカチオンまたはアニオン重合性化合物の好ましい例

この場合、カチオンまたはアニオン重合性化合物は屈折率が低いことが好ましく、本発明の低屈折率カチオンまたはアニオン重合性化合物としては、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を分子中に有し、さらにアリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、硫黄原子を一切含まない化合物が好ましい。また沸点100℃以上の液体であることが好ましい。

【0438】

具体的には以下の重合性モノマー及びそれらから成るプレポリマー（ダイマー、オリゴマー等）が挙げられる。

【0439】

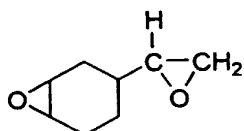
オキシラン環を有する低屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーの具体例としては、グリセロールジグリシジルエーテル、グルセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールモノグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジレステル、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,6-ジメチロールパーフルオロヘキサンジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル)アジペート、2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]プロパン、2,2-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]ヘキサフルオロプロパン、1,2,5,6-ジエポキシ-4,7-メタノペルヒドロインデン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-3',4'-エポキシ-1,3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1,2-エチレンジオキシービス(3,4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4,5-エポキシ-2'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジ-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0440】

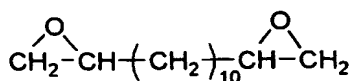
また他に、以下に挙げられる化合物も低屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーとして好ましい。

【0441】

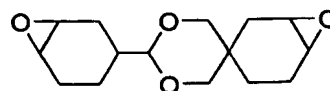
【化 7 5】



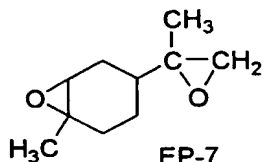
EP-4



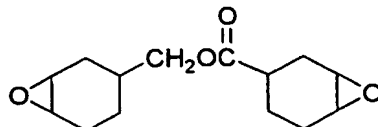
EP-5



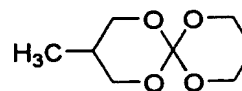
EP-6



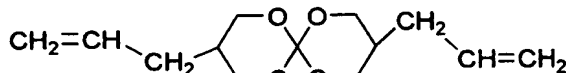
EP-7



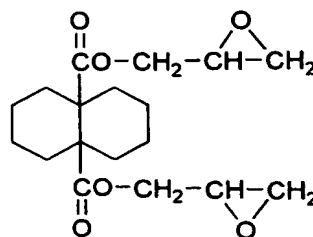
EP-8



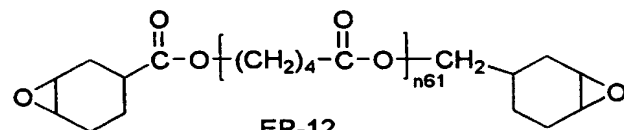
EP-9



EP-10

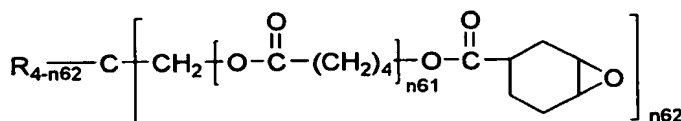


EP-11



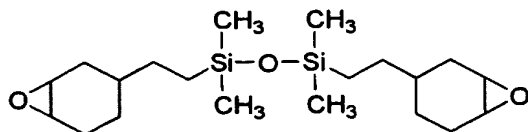
EP-12

〔式中、n61は1～5の整数。〕

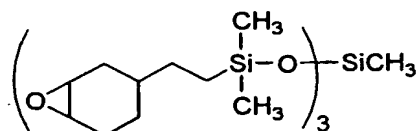


EP-13

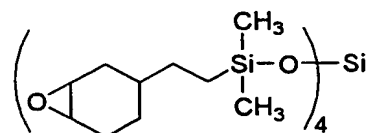
〔式中、n62は3若しくは4であり、Rはエチル基若しくはヒドロキシメチル基であり、n61は前記と同意義。〕



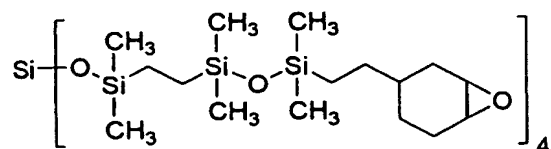
EP-14



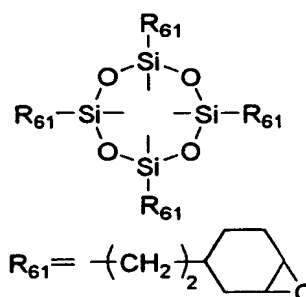
EP-15



EP-16



EP-17



EP-18

オキセタン環を有する低屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーの具体例としては、前記のオキシラン環を有する低屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーの具体例のオキシラン環をオキセタン環に置き換えた化合物等が挙げられる。

【0 4 4 2】

ビニルエーテル基部位を有する低屈折率カチオンまたはアニオン重合性モノマーの具体

例としては例えば、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニル-t-ブチルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルグリコール、ネオペンチルグリコールモノビニルグリコール、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジグリセロールトリビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、アリルビニルエーテル、2, 2-ビス(4-シクロヘキサノール)プロパンジビニルエーテル、2, 2-ビス(4-シクロヘキサノール)トリフルオロプロパンジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジメタンなどが挙げられる。

【0443】

本発明の2光子吸収光記録材料におけるバインダーは重合前の組成物の成膜性、膜厚の均一性、保存時安定性を向上させる等の目的で通常使用される。バインダーとしては、重合性化合物、重合開始剤、2光子吸収化合物または発色体と相溶性の良いものが好ましい。

【0444】

バインダーとしては、溶媒可溶性の熱可塑性重合体が好ましく、単独又は互いに組合せて使用することができる。

【0445】

また、バインダーはラジカル重合やカチオン重合が起こる際に反応しうる反応性バインダーであっても良い。その際は、具体的にはエチレン性不飽和基やオキシラン環等を有する反応性オリゴマーが好ましい。

【0446】

先述したように本発明のバインダーは重合性化合物と屈折率が違うことが好ましく、重合性化合物の方がより屈折率が大きくても、バインダーの方がより屈折率が大きくてもどちらでも構わないが、重合性化合物の方がバインダーよりも屈折率が大きいことがより好ましい。

【0447】

そのためには、重合性化合物またはバインダーのいずれか一方が、少なくとも1個の、アリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、硫黄原子を含み、残りの一方はそれらを含まないことが好ましく、より好ましくは、重合性化合物が少なくとも1個の、アリール基、芳香族ヘテロ環基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、硫黄原子を含み、バインダーはそれらを含まないことが好ましい。

【0448】

以下に、A)屈折率：重合性化合物>バインダーの場合と、B)屈折率：バインダー>重合性化合物、の場合にわけて好ましいバインダーの例を説明する。

A)屈折率：重合性化合物>バインダーの場合のバインダーの好ましい例。

【0449】

好ましい低屈折率バインダーの具体例としては、アクリレート及びアルファアルキルアクリレートエステル及び酸性重合体及びインターポリマー（例えばポリメタクリル酸メチル及びポリメタクリル酸エチル、メチルメタクリレートと他の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体）、ポリビニルエステル（例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸/アクリル酸ビニル、ポリ酢酸/メタクリル酸ビニル及び加水分解型ポリ酢酸ビニル）、エチレン/酢酸ビニル共重合体、飽和及び不飽和ポリウレタン、ブタジエン及びイソブレン重合体及び共重合体及びほぼ4,000~1,000,000の重量平均分子量を有するポリグリコールの高分子量ポリ酸化エチレン、エポキシ化物（例えば、アクリレート又はメタクリレート基を有するエポキシ化物）、ポリアミド（例えば、N-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジパミド）、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートサクシネート及びセルロースアセテートブチレート）、セルロースエー

テル（例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、エチルベンジルセルロース）、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール（例えば、ポリビニルブチラール及びポリビニルホルマール）、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、米国特許 3,458,311 中及び米国特許 4,273,857 中に開示されている酸含有重合体及び共重合体、並びに米国特許 4,293,635 中に開示されている両性重合体バインダーなどが挙げられ、より好ましくはセルロースアセテートブチレート重合体、セルロースアセテートラクテート重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル／メタクリル酸及びメタクリル酸メチル／アクリル酸共重合体を含むアクリル系重合体及びインターポリマー、メタクリル酸メチル／アクリル酸又はメタクリル酸 C2～C4 アルキル／アクリル酸又はメタクリル酸の 3 元重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、並びにそれらの混合物などが挙げられる。

【0450】

また、フッ素原子含有高分子も低屈折率バインダーとして好ましい。好ましいものとしては、フルオロオレフィンを必須成分とし、アルキルビニルエーテル、アリサイクリックビニルエーテル、ヒドロキシビニルエーテル、オレフィン、ハロオレフィン、不飽和カルボン酸およびそのエステル、およびカルボン酸ビニルエステルから選ばれる 1 種もしくは 2 種以上の不飽和単量体を共重合成分とする有機溶媒に可溶性の重合体である。好ましくは、その重量平均分子量が 5,000 から 200,000 で、またフッ素原子含有量が 5 ないし 70 質量%であることが望ましい。

【0451】

フッ素原子含有高分子におけるフルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどが使用される。また、他の共重合成分であるアルキルビニルエーテルとしては、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテルなど、アリサイクリックビニルエーテルとしてはシクロヘキシルビニルエーテルおよびその誘導体、ヒドロキシビニルエーテルとしてはヒドロキシブチルビニルエーテルなど、オレフィンおよびハロオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど、カルボン酸ビニルエステルとしては酢酸ビニル、*n*-酪酸ビニルなど、また不飽和カルボン酸およびそのエステルとしては（メタ）アクリル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸、および（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリルなどの（メタ）アクリル酸の C1 から C18 のアルキルエステル類、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸の C2 から C8 のヒドロキシアルキルエステル類、および N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらラジカル重合性単量体はそれぞれ単独でも、また 2 種以上組み合わせて使用しても良く、更に必要に応じて該単量体の一部を他のラジカル重合性単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、（メタ）アクリロニトリルなどのビニル化合物と代替しても良い。また、その他の単量体誘導体として、カルボン酸基含有のフルオロオレフィン、グリシジル基含有ビニルエーテルなども使用可能である。

【0452】

前記したフッ素原子含有高分子の具体例として、例えば水酸基を有する有機溶媒可溶性の「ルミフロン」シリーズ（例えばルミフロン LF200、重量平均分子量：約 50,000、旭硝子社製）が挙げられる。この他にも、ダイキン工業（株）、セントラル硝子（株）、ペンウオルト社などからも有機溶媒可溶性のフッ素原子含有高分子が市販されており、これらも使用することができる。

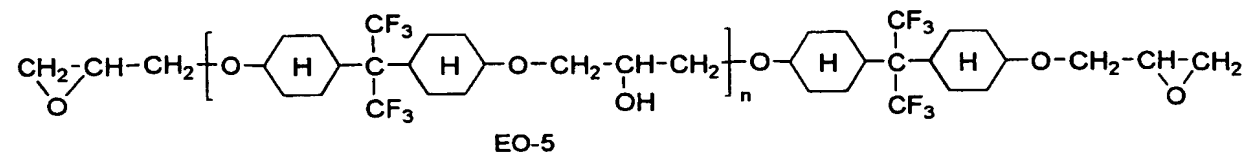
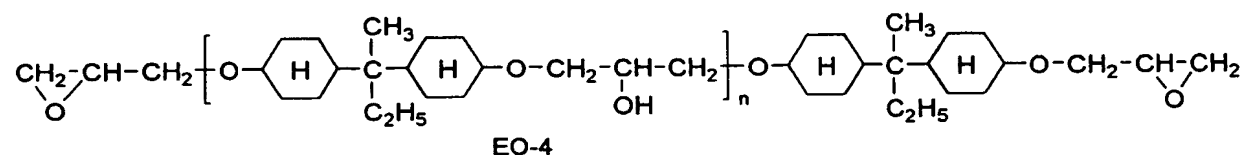
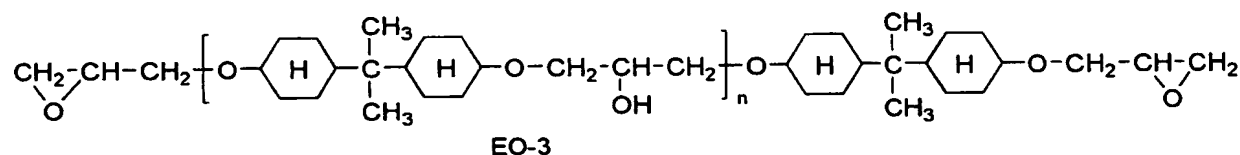
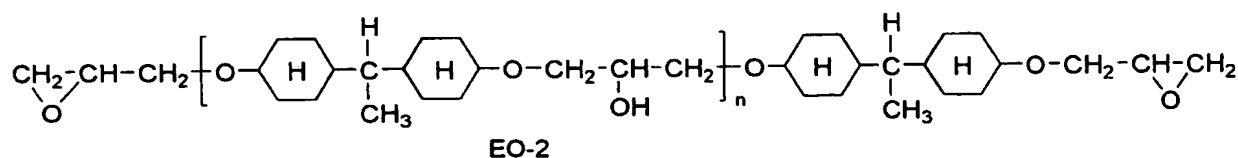
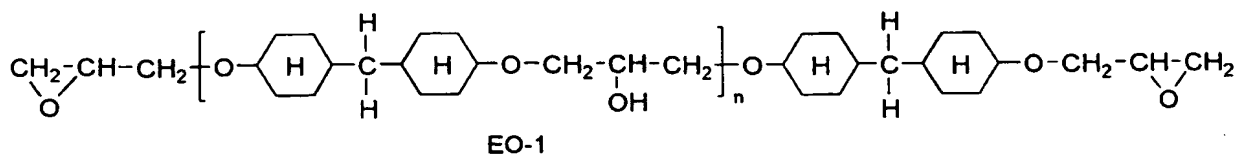
【0453】

また、ポリ（ジメチルシロキサン）などのケイ素化合物や芳香族を含まないシリコンオイル等も好ましい例として挙げられる。

また他に、以下に挙げられるエポキシオリゴマー化合物も低屈折率反応性バインダーとして使用することができる。

【0454】

【化76】



B) 屈折率：バインダー＞重合性化合物の場合のバインダーの好ましい例。

【0455】

好ましい高屈折率バインダーの具体例としては、ポリスチレン重合体、並びに例えばアクリロニトリル、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸及びそのエステルとの共重合体、塩化ビニリデン共重合体（例えば、塩化ビニリデン／アクリロニトリル共重合体、ビニリデンクロリド／メタクリレート共重合体、塩化ビニリデン／酢酸ビニル共重合体）、ポリ塩化ビニル及び共重合体（例えば、ポリビニルクロリド／アセテート、塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体）、ポリビニルベンザル合成ゴム（例えば、ブタジエン／アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、メタクリレート／アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、2-クロロブタジエン-1、3重合体、塩素化ゴム、スチレン／ブタジエン／スチレン、スチレン／イソブレン／スチレンブロック共重合体）、コポリエステル（例えば、式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ （式中 n は、2～10の整数である）のポリメチレングリコール、並びに（1）ヘキサヒドロテレフタル酸、セバシン酸及びテレフタル酸、（2）テレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸、（3）テレフタル酸及びセバシン酸、（4）テレフタル酸及びイソフタル酸の反応生成物から製造されたもの、並びに（5）該グリコール及び（i）テレフタル酸、イソフタル酸及びセバシン酸及び（ii）テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸及びアジピン酸から製造されたコポリエステルの混合物）、ポリN-ビニルカルバゾール及びその共重合体、並びにH. カモガワらにより Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18巻、9～18頁（1979）中開示さ

れているようなカルバゾール含有重合などが挙げられ、より好ましくはポリスチレン、ポリ（スチレン／アクリロニトリル）、ポリ（スチレン／メタクリル酸メチル）、並びにポリビニルベンザル及びそれらの混合物などが挙げられる。

【0456】

本発明の2光子吸収光記録材料は、必要により連鎖移動剤、熱安定剤、可塑剤、溶媒等の添加物を適宜用いることができる。

【0457】

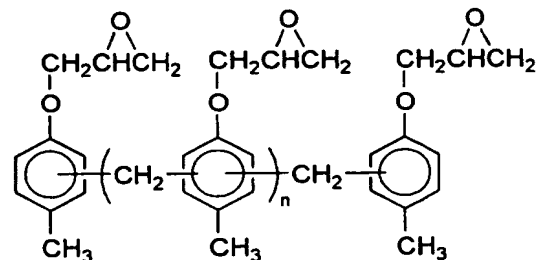
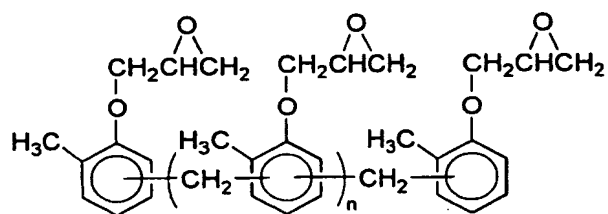
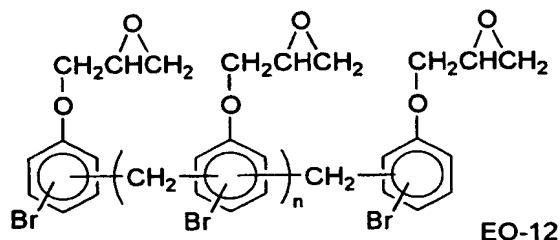
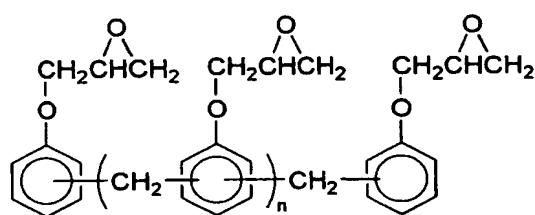
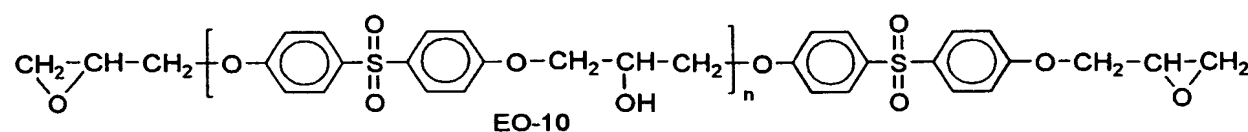
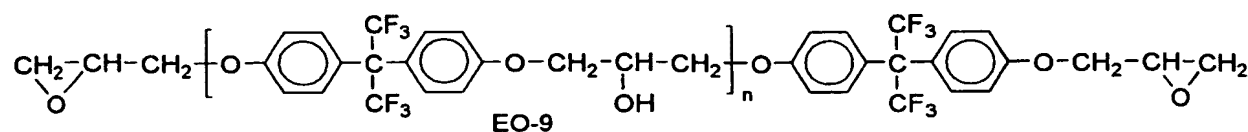
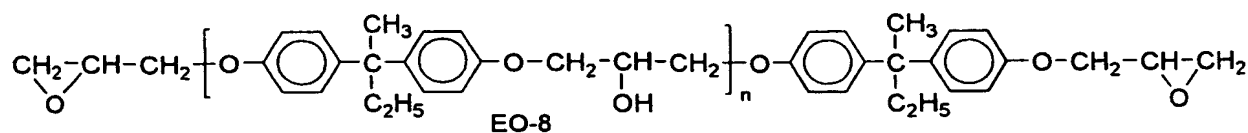
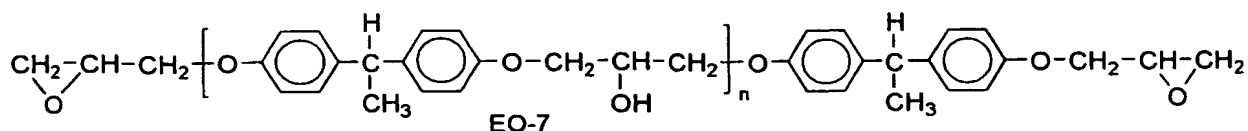
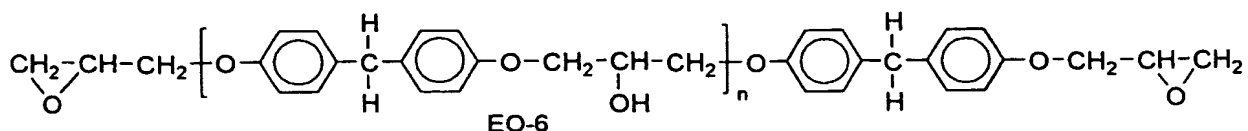
またポリ（メチルフェニルシロキサン）や、1, 3, 5-トリメチル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタフェニルトリシロキサンなどのケイ素化合物、芳香族を多く含むシリコンオイル等も好ましい例として挙げられる。

【0458】

また他に、以下に挙げられるエポキシオリゴマー化合物も高屈折率反応性バインダーとして使用することができる。

【0459】

【化 77】



本発明の2光子吸収光記録材料は連鎖移動剤を用いる方が好ましい場合がある。好ましい連鎖移動剤としてはチオール類であり、例えば、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、4,4'-チオビスベンゼンチオール、p-プロモベンゼンチオール、チオシアヌル酸、1,4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、p-トルエンチオールなど、また、米国特許第4414312号や特開昭64-13144号記載のチオール類、特開平2-291561号記載のジスルフィド類、米国特許第3558322号や特開昭64-17048号記載のチオン類、特開平2-291560号記載のO-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類なども挙げられる。

【0460】

特に重合開始剤が2, 4, 5-トリフェニルイミダゾリルダイマーの場合は連鎖移動剤を用いることが好ましい。

【0461】

連鎖移動剤の使用量は、組成物全体に対して1.0～30質量%が好ましい。

【0462】

本発明の2光子吸収光記録材料には、保存時の保存性を向上させるために熱安定剤を添加することができる。

【0463】

有用な熱安定剤にはハイドロキノン、フェニドン、p-メトキシフェノール、アルキルおよびアリール置換されたハイドロキノンとキノン、カテコール、t-ブチルカテコール、ピロガロール、2-ナフトール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン、およびクロロアニールなどが含まれる。Pazos氏の米国特許第4,168,982号中に述べられた、ジニトロソダイマ類もまた有用である。

【0464】

可塑剤は2光子吸収光記録材料の接着性、柔軟性、硬さ、およびその他の機械的諸特性を変えるために用いられる。可塑剤としては例えば、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ジエチルセバケート、ジブチルスベレート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等が挙げられる。

【0465】

本発明の2光子吸収光記録材料中の各成分の割合は、一般的に組成物の全質量を基準に以下の%の範囲内であることが好ましい。

バインダー：好ましくは0～90質量%、より好ましくは35～75質量%、

重合性化合物：好ましくは5～60質量%、より好ましくは15～50質量%、

重合開始剤：好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～7質量%

色素前駆体：好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1～20質量%、

2光子吸収化合物：好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～3質量%

電子供与性化合物または電子受容性化合物：好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%。

【0466】

本発明の2光子吸収光記録材料は通常の方法で調製されてよい。例えば上述の必須成分および任意成分をそのままもしくは必要に応じて溶媒を加えて調製することができる。

【0467】

溶媒としては例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテート、乳酸エチル、セロソルブアセテートなどのエステル系溶媒、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール系溶媒、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒などが挙げられる。

【0468】

本発明の2光子吸収光記録材料は、スピンコーター、ロールコーターまたはバーコーターなどを用いることによって基板上に直接塗布することも、あるいはフィルムとしてキャストしついで通常の方法により基板にラミネートすることもでき、それらにより2光子吸収光記録材料とすることができる。

【0469】

ここで、「基板」とは、任意の天然又は合成支持体、好適には柔軟性又は剛性フィルム、シートまたは板の形態で存在することができるものを意味する。

【0470】

基板として好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、樹脂下塗り型ポリエチレンテレフタレート、火炎又は静電気放電処理されたポリエチレンテレフタレート、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ガラス等である。

【0471】

使用した溶媒は乾燥時に蒸発除去することができる。蒸発除去には加熱や減圧を用いても良い。

【0472】

さらに、2光子吸収光記録材料の上に、酸素遮断のための保護層を形成してもよい。保護層は、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレートまたはセロファンフィルムなどのプラスチック製のフィルムまたは板を静電的な密着、押し出し機を使った積層等により貼合わせるか、前記ポリマーの溶液を塗布してもよい。また、ガラス板を貼合わせてもよい。また、保護層と感光膜の間および／または、基材と感光膜の間に、気密性を高めるために粘着剤または液状物質を存在させてもよい。

【0473】

本発明の2光子吸収光記録材料として好ましい組み合わせとしては、以下が挙げられる。

- 1) 重合開始剤が酸発生剤であり、重合性化合物がカチオン重合性化合物であり、色素前駆体が酸発色型色素前駆体と、重合開始剤を兼ねる酸発生剤である組み合わせ。
- 2) 重合開始剤が酸及びラジカル発生剤であり、重合性化合物がラジカル重合性化合物であり、色素前駆体が酸発色型色素前駆体と、重合開始剤を兼ねる酸発生剤である組み合わせ。
- 3) 重合開始剤が塩基発生剤であり、重合性化合物がアニオン重合性化合物であり、色素前駆体が塩基発色型色素前駆体と、重合開始剤を兼ねる塩基発生剤である組み合わせ。
- 4) 重合開始剤がラジカル発生剤であり、重合性化合物がラジカル重合性化合物であり、色素前駆体が一般式(7)で表される化合物である組み合わせ。
- 5) 重合開始剤がカチオン発生剤であり、重合性化合物がカチオン重合性化合物であり、色素前駆体が一般式(7)で表される化合物である組み合わせ。
- 6) 重合開始剤がラジカル発生剤であり、重合性化合物がラジカル重合性化合物であり、色素前駆体が一般式(2)で表される化合物を含むことを特徴とする組み合わせ。
- 7) 重合開始剤がアニオン発生剤であり、重合性化合物がアニオン重合性化合物であり、色素前駆体が一般式(2)で表される化合物を含むことを特徴とする組み合わせ。

【0474】

以上のように、本発明の2光子吸収重合材料及び2光子吸収光記録材料は、非常に高効率な本発明の2光子吸収化合物を用い、かつレーザー焦点(記録)部にて2光子吸収による発色潜像を形成し(第1の工程)、その発色潜像に、2光子吸収化合物の線形吸収がなく発色体の線形吸収のある波長域の光を照射して発色体のみ線形吸収させることにより重合を起こすため(第2の工程)、潜像のあるレーザー焦点部においてのみ効率良く(一般に線形吸収は2光子吸収よりはるかに効率が良い)重合を起こすことができるため、従来の2光子吸収のみを用いて重合を起こす場合に比べて高効率にて重合を起こすことができ、さらにはその重合を用いて屈折率変調を起こすことができるため、公知の方式に比べて非常に高感度での重合及び屈折率変調による記録が可能となる。

【0475】

また記録に2光子吸収を用いるため、レーザー焦点(記録)部と非焦点(非記録)部にて、重合により屈折率を3次元的に変調でき、その結果光の反射率を変えることができ

3次元光記録媒体及びその記録再生方法に応用が可能である。

【0476】

【実施例】

以下に、本発明の具体的な実施例について実験結果を基に説明する。勿論、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0477】

【本発明の2光子吸収化合物の合成】

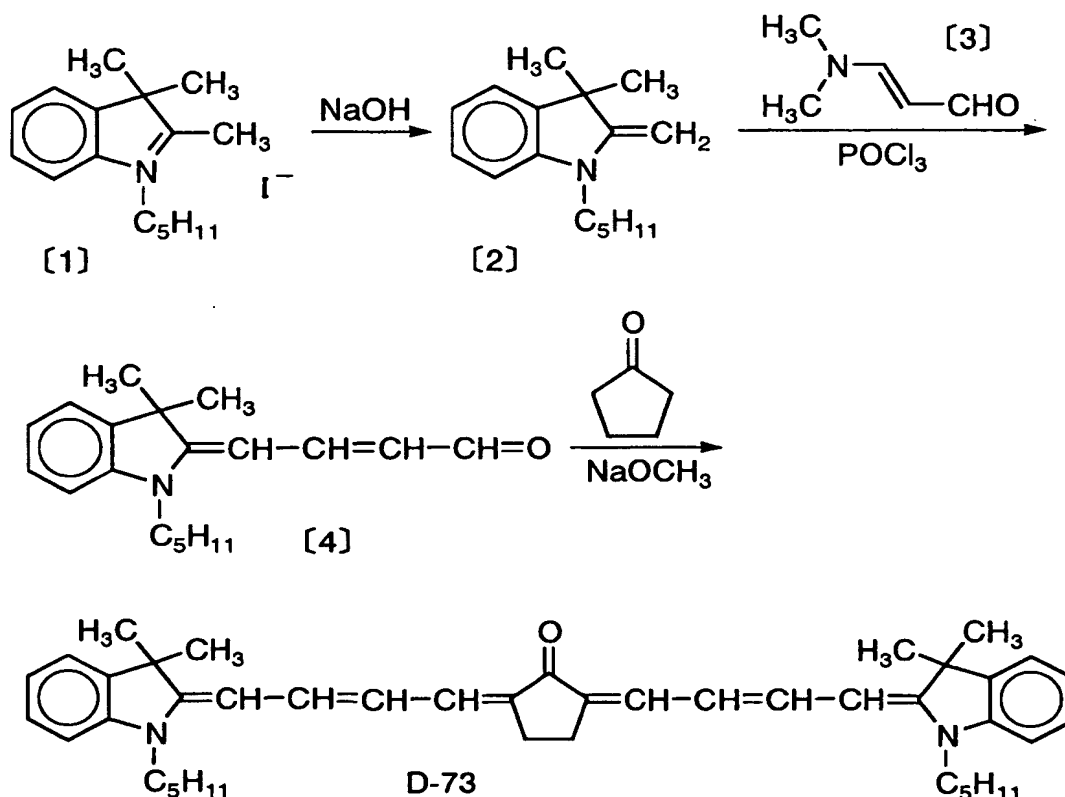
(1) D-73の合成

本発明の2光子吸収化合物D-73は以下の方法により合成することができる。

【0478】

【化78】

D-73の合成例



4級塩 [1] 14.3 g (40 mmol) を水 50 ml に溶解し、水酸化ナトリウム 1.6 g (40 mmol) を加えて室温にて 30 分攪拌した。酢酸エチルで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、メチレンベース [2] のオイル 9.2 g (収率 100%) を得た。

【0479】

ジメチルアミノアクロレイン [3] 3.97 g (40 mmol) をアセトニトリル 50 ml に溶解し、0℃に冷却しながらオキシ塩化リン 6.75 g (44 mmol) を滴下し、0℃にて 10 分間攪拌した。続いてメチレンベース [2] 9.2 g のアセトニトリル溶液を滴下し、35℃にて 4 時間攪拌した。氷水 100 ml に注いだ後、16 g の水酸化ナトリウムを加え、10 分間還流した。冷却後、酢酸エチルで 3 回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：酢酸エチル：ヘキサン＝1：10→1：3）で精製し、アルデヒド [4] のオイル 4.4 g (収率 39%) を得た。

【0480】

シクロペンタノン 0.126 g (1.5 mmol)、アルデヒド[4] 0.85 g (3 mmol) を脱水メタノール 30 ml に溶解し、暗所にて窒素雰囲気下還流した。均一になった後、ナトリウムメトキシド 28% メタノール溶液 0.69 g (3.6 mmol) を加え、さらに 6 時間還流した。冷却後析出した結晶をろ別しメタノールにて洗浄し、D-73 の深緑色結晶 0.50 g (収率 54%) を得た。なお構造は NMR スペクトル、MS スペクトル、元素分析にて確認した。

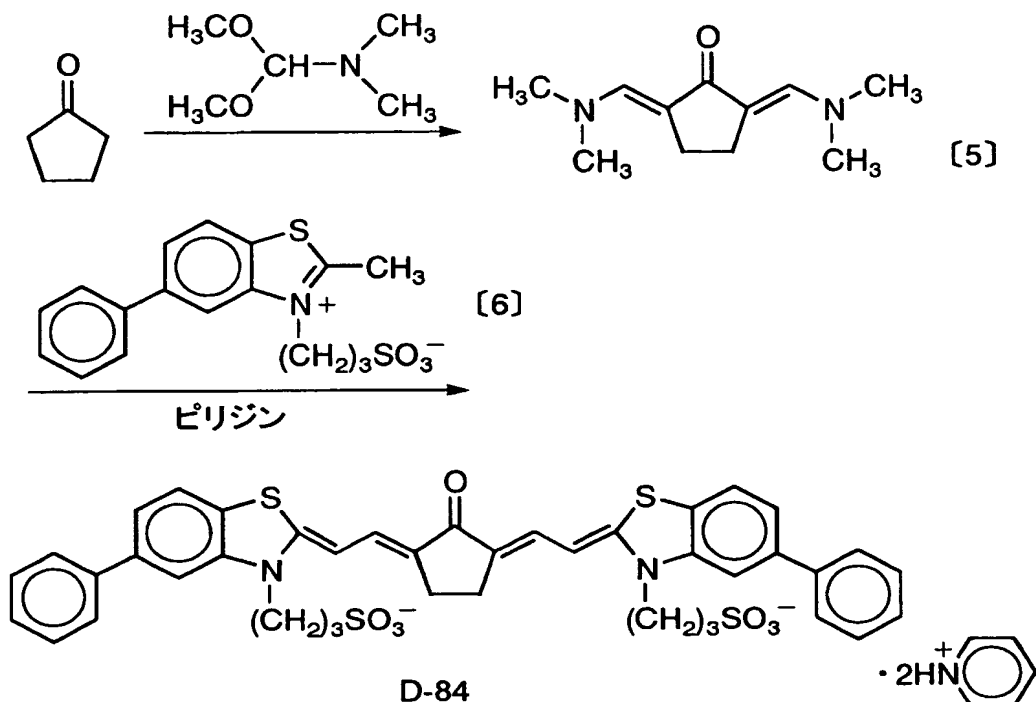
(2) D-84 の合成

本発明の 2 光子吸収化合物 D-84 は以下の方法により合成することができる。

【0481】

【化79】

D-84 の合成例



シクロペンタノン 33.6 g (0.4 mol)、DBN 2 ml、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 400 g を 5 日間還流した。濃縮後アセトンを加えて冷却して結晶をろ別し、冷アセトンで洗浄し、[5] の結晶 32.4 g (収率 42%) を得た。

【0482】

[5] 0.78 g (4 mmol)、4 級塩 [6] 2.78 g (8 mmol)、ピリジン 20 ml を窒素雰囲気下暗所にて 4 時間還流した。冷却後酢酸エチルを加えて結晶をろ別し、酢酸エチルで洗浄した。結晶をメタノールに分散してろ別し、目的の D-84 の深青色結晶 2.14 g (収率 56%) を得た。

【0483】

なお構造は NMR スペクトル、MS スペクトル、元素分析にて確認した。

【0484】

また、他の本発明の一般式 (1) で表される 2 光子吸収化合物についても D-73、D-84 の合成法や、Tetrahedron. Lett., 42 巻, 6129 頁, (2001 年) 等に記載の方法等に従って合成することができる。

【0485】

また、他のシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素等についても、F. M. Harmer 著、Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds、John & Wiley & Sons

ns、New York、London、1964年刊、D. M. Sturmer著、Heterocyclic Compounds—Special Topics in Heterocyclic Chemistry、第18章、第14節、第482から515頁、John&Wiley&Sons、New York、London等に記載の方法等に準じて合成することができる。

【0486】

本発明の色素前駆体の多くは市販されているか、または既知の方法により合成することができる。

[重合による屈折率変調記録評価]

次に、本発明の2光子吸収光記録材料及び2光子光記録方法について詳しく述べる。

【0487】

以下の組成にて、暗室下にて表1に示した2光子吸収化合物1質量%、色素前駆体+重合開始剤6質量%、重合性化合物45質量%及びバインダー48質量%をクロロホルム300質量%に溶解し、本発明の2光子吸収3次光記録材料の試料101～105及び比較試料1～5を作成した。

【0488】

【表 1】

試料	2光子吸収化合物	色素前駆体	+	重合開始剤	重合性化合物	バインダー
101	D-128	R-8(3質量%)	+	I-101(3質量%)	M-1	ボリジマシロキサン
比較試料 1	—	"	+	"	"	"
102	D-128	"	+	I-103(3質量%)	POEA : NVC = 2 : 1	ボリビニルアセタール
比較試料 2	—	"	+	"	"	"
103	D-128	PB-3(3質量%)	+	DD-17(3質量%)	M-2	ボリ(メチルフェニル)シロキサン
比較試料 3	—	"	+	"	"	"
104	D-128	E-22(3質量%)	+	O-CI-HABI(1.8質量%) MBO(1.2質量%)	POEA : NVC = 2 : 1	ボリメチルメタクリレート
比較試料 4	—	"	+	"	"	"
105	D-128	E-14(3質量%)	+	PB-3(3質量%)	EP-101	E0-1
比較試料 5	—	"	+	"	"	"

試料 101～105、比較試料 1～5 はプレパレートガラス板上にバーコート塗布し、溶媒乾燥後、プレパレートガラスを載せて評価試料とした。膜厚は約10 μ mとなった。

【0490】

本発明の2光子吸収重合性組成物の性能評価には、700nmから1000nmの波長範囲で測定可能なTi:sapphireパルスレーザー（パルス幅：100fs、繰返し：80MHz、平均出力：1W、ピークパワー：100kW）を用い、本発明の2光子吸収重合性組成物に該レーザー光をNA0.6のレンズで集光して照射した。

【0491】

照射波長は2光子吸収化合物の10⁻⁴M溶液において、2光子吸収断面積 δ が最大となる波長付近を用いた。

【0492】

試料 101～105、比較試料 1～5 に対しては740nmのレーザー光を照射して2光子吸収を起こした所（第1の工程）、試料 101～105 において、光照射部のレーザー焦点部（記録部）にて潜像としての発色がわずかに確認できた。さらに、680～740nmの波長範囲の光を全面露光し（第2の工程）、第1の工程の記録部にて重合が起こることが確認できた。

【0493】

記録部と非記録部の屈折率差を測定した所、0.03の屈折率差が確認できた。740nmのレーザーを照射した所、記録部と非記録部にて屈折率の違いによる反射率の違いを確認することができた。

【0494】

なお、試料 101～105 について、第1の工程における740nmレーザー照射のみで、第2の工程も行った場合と同様な屈折率変調を行うことを試みると、約10倍長い照射時間を必要とする。すなわち、本発明の記録方式は、第2の工程にて約10倍程度の増幅が可能であることを示す。第2の工程の照射時間をさらに長くするなどにより、さらなる増幅も可能であることも確認している。

【0495】

それに対して、本発明の2光子吸収化合物D-128を含まない比較試料 1～5 は740nmのレーザーを照射しても何も変化せず、重合（屈折率変調）は2光子吸収化合物が2光子吸収により励起状態を生成することにより起こることが明らかである。

【0496】

また、レーザー焦点位置を水平及び深さ方向に走査することにより、3次元方向の任意の場所にて重合による屈折率変調を起こすことができ、さらに、3次元屈折率変調による光の反射率変調が可能である。

【0497】

なお、2光子吸収化合物をD-5、D-22、D-41、D-56、D-58、D-73、D-75、D-77、D-84、D-117、D-118、D-123、D-132、D-176に変更しても、同様な効果が得られる。

【0498】

さらに、試料101、102にて色素前駆体群の酸発生剤（兼カチオンまたはラジカル重合開始剤）を2-（4'-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン、4-ジエチルアミノフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、ジ（t-ブチルフェニル）ヨードニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（4-メチルフェニル）スルホニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロペンタノエート、ビス（1-（4-ジフェニルスルホニウム）フェニルスルフィドジトリフラート、ベンゾイントシレート、2,6-ジニトロベンジルトシレート、N-トシルフタル酸イミド、I-102に変更しても、試料101、102にて記録成分の酸発色型色素前駆体をクルスタルバイオレットラクトン、R-7に変更しても同様な効果が得られる。

【0499】

また、試料103、105にて色素前駆体の塩基発生剤（兼アニオン重合開始剤）を、PB-4、PB-8、PB-10、PB-12、PB-13、PB-19、PB-22、PB-32、PB-33、PB-52に変更しても、試料103にて塩基発色型色素前駆体（解離型色素非解離体）をDD-3、DD-9、DD-12、DD-23、DD-24、DD-30、DD-32、DD-37、DD-38、DD-43に変更しても同様な効果が得られる。

【0500】

試料104、105にて色素前駆体をE-1、E-4、E-5、E-10、E-11、E-12、E-13、E-16、E-17、E-18、E-19、E-20、E-25、E-26、E-27、E-29、E-32、E-35、E-37、E-38、E-39、E-42に変更しても同様な効果が得られる。

【0501】

また、試料104にて、ラジカル重合開始剤をイルガキュア651、I-2、I-4、I-12、I-18、I-19、I-22、I-32、CDM-HABI、TC TM-HABI、テトラブチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルボレート等に変更しても同様な効果が得られる。

【0502】

なお、上記の際、2光子吸収を起こす際のレーザー波長、全面露光を行う光の波長、屈折率変調による反射率変化を見る光の波長はそれぞれの系にて最適な波長を用いている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 2 光子吸収可能な光を照射して潜像を形成する第 1 の工程と、その潜像により重合を起こす第 2 の工程を有する 2 光子吸収重合方法又は 2 光子吸収光記録方法を提供すること。

【解決手段】 (1) 少なくとも、2 光子吸収可能な光を照射して潜像を形成する第 1 の工程と、その潜像を励起することにより重合を起こす第 2 の工程を有する 2 光子吸収重合方法。

(2) 少なくとも、2 光子吸収により発色体潜像を生成する第 1 の工程と、その発色体潜像に光を照射して発色体の線形吸収に基づく重合を起こすことにより、屈折率差を形成して記録する第 2 の工程を有する 2 光子吸収光記録方法。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 3 - 3 1 2 7 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社